This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

Prof. Hermann Fischer
Basel

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LXXI.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band CII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1849.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LXXI.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1849.

Chemistry Lib.

QD 1
J9
v. 71-72
CHEMISTRY LIBRARY
BIOCHEM. LIBRARY

Inhaltsanzeige des LXXI. Bandes.

Erstes Heft.

	Seite
Ueber das Caffeïn; von Fr. Rochleder	1
Ueber Schwefelcyanbenzoyl und seine Zersetzungsproducte; von Bernard Quadrat	13
Notiz über die nicht flüchtigen Säuren der Wurzel von Valeriana officinalis; von Emil Czyrniánsky	21
Untersuchung des Asafötidaöles; von Dr. Heinrich Hlasiwetz	23
Ueber die Einwirkung von Kali auf Kaffeegerbsäure; von Gustav Liebich	57
Ueber die Salze der Ueberchlor- und Ueberjodsäure mit organischen Basen; von J. Bödeker d. j.	59
Ueber die Krystallformen einiger organischen Körper; von H. Dauber	65
Untersuchung des Ochsenhorns; von Friedrich Hinterberger	70
Untersuchungen über Strychnin; von E. Chambers Nicholson und J. A. Abel	79
Untersuchungen über die Amylreihe; von Heinrich Medlock	104
Untersuchung der Asche menschlicher Excremente; von J. A. Porter	109
Ueber ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Holzfaser; von Demselben	115

M644299

Seite

Vorläufige Notiz über die Einwirkung der Wärme auf den Amylalkohol; von Dr. A. W. Hofmann 119

Branntwein aus dem Saft der Vogelbeeren (Sorbus aucuparia) . . 120

Zweites Heft.

Ueber die Zusammensetzung des Mesitilols und einiger davon abstammender Verbindungen; von Dr. A. W. Hofmann . . . 121

Ueber das Nitrometsidin, eine neue organische Base; von Georg Maule 137

Untersuchung über die chemische Natur des Wachses; von Benjamin Collins Brodie 144

Ueber die Isolirung der organischen Radicale; von Dr. Edward Frankland 171

Notiz über eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle, Phosphor u. s. w. enthalten; von Dr. E. Frankland . . . 213

Ueber den Farbstoff der Morinda citrifolia; von Th. Anderson . 216

Notiz über Chloroform; von Soubeiran und Mialhe 225

Ueber die Zusammensetzung der Milch in gewissen Abschnitten des Melkens und die Vortheile einer fractionirten Melkung bei der Buttergewinnung; von J. Reiset 231

Ueber die von Du Bois Reymond entdeckte electromotorische Kraft der Muskeln; von Buff 239

Drittes Heft.

Beiträge zur Kenntniss der Alkoholate und der salpetersauren Magnesia; von A. Chodnew 241

Ueber die Einwirkung von Zucker und Schwefelsäure auf organische Stoffe, namentlich in Bezug auf mikrochemische Diagnose aller sogenannten Proteinsubstanzen; von Dr. Max Sigm. Schultze 266

Seite

Ueber die chemische Zusammensetzung der Arterienhäute; von Dr. M. S. Schultze 277

Ueber einige Beziehungen des sphäroïdalen Zustandes der Körper; Feuerprobe etc.; von Boutigny (d'Évreux) 295

Ueber das Atomgewicht des Lanthan's und Didym's; von C. Marignac 306

Analysen der Mineralbestandtheile des Flachses und der Bodenarten, auf welchen die Pflanzen gezogen wurden; von J. E. Mayer und J. S. Brazier 314

Ueber die Verbindungen der Cyanursäure und Cyansäure mit Aethyloxyd, Methyloxyd, Amyloxyd und die daraus entstehenden Producte, Acetyl- und Metacetylharnstoff, Methylamin, Aethylamin, Valeramin; von Adolph Wurtz 326

Bericht des Hrn. Dumas über die Abhandlung des Hrn. Wurtz, in Betreff der neuen, dem Ammoniak analogen Verbindungen . . 342

Untersuchungen über das Terpentinöl; von H. Deville 348

Ueber die Trennung einiger Säuren der Reihe $(C\ H)_n\ O_4$; von Justus Liebig 355

Ueber die Zusammensetzung des Styracins; von R. F. Marchand . 357

Zusammensetzung eines Londoner Trinkwassers (von der Hampstead Water-works Company); von John Mitchel 359

Zusammensetzung des Themsewassers; von John A. Ashley . . 360

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXI. Bandes erstes Heft.

Ueber das Caffeïn;

von *Fr. Rochleder.*

Vor einiger Zeit habe ich eine vorläufige Notiz *) über die Zersetzung, welche das Caffeïn durch oxydirende Mittel erleidet, veröffentlicht. Ich habe darin angegeben, dafs bei diesem Oxydationsprocefs das Caffeïn einen basischen und einen schwach sauren Körper liefert, welcher letztere alle Reactionen zeigt, die einerseits dem Alloxan, andererseits dem Alloxantin zukommen. Ich habe diese Veränderungen näher studirt und die Zusammensetzung dieser Producte ermittelt. In den folgenden Zeilen will ich die Bereitungsweise dieser Körper und die Resultate ihrer Analyse angeben. Einer zweiten Arbeit, die ich in kurzer Zeit beendigt zu haben hoffe, bleibt es überlassen, das Verhalten dieser Producte gegen andere Körper auseinander zu setzen und dadurch ihre Constitution festzustellen. Aus dieser Untersuchung wird sich die Rolle, welche das Caffeïn im thierischen Körper zu spielen vermag, ersehen lassen. — In der erwähnten vorläufigen Notiz habe ich, als die beste Methode diese Oxydationsproducte darzustellen, angegeben, das Caffeïn in Form eines dicken Breies mit Chlorgas zu behandeln. — Wenn ein rascher Strom von Chlor durch diesen Brei von Caffeïnkrystallen geleitet wird, erhitzt sich die Flüssigkeit, ohne jedoch bis in's Sieden zu kommen. Man überzeugt sich leicht davon, ob die

*) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 120.

Einwirkung zu Ende ist, indem man den Chlorstrom unterbricht und die warmgewordene Flüssigkeit abkühlen läfst. Wenn bei erneutem Durchleiten des Chlors sich die Flüssigkeit nicht mehr erwärmt, ist es ein Zeichen, dafs die Zersetzung beendet ist. Bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Kalilauge zusammen, so zeigt sich, so lange unzersetztes Caffeïn vorhanden ist, hierbei ein weifser Niederschlag, der unter dem Mikroscop als ein Haufwerk von feinen, weifsen, glänzenden Nadeln erscheint. Die durch Behandlung des Caffeïns mit Chlor erhaltene Flüssigkeit enthält aufser freiem Chlor vier verschiedene Substanzen in Auflösung, Salzsäure, das salzsaure Salz einer Basis, eine schwache Säure und endlich ein äufserst flüchtiges Product, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften zu studiren ich vergebens bemüht war, da es mir nicht gelang, eine auch nur kleine Menge davon rein zu erhalten.

Wird diese Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt, so entwickeln sich viele Gasblasen, es entweicht Chlorgas, Salzsäure und der ebenerwähnte flüchtige Körper, der sich durch seinen unangenehmen Geruch zu erkennen giebt. Er reizt die Augen zu Thränen und bewirkt in der kleinsten Menge einen unerträglichen Kopfschmerz in der Stirngegend. Es gelang nicht, die kleine Menge von diesem Körper von der grofsen Menge Salzsäure und Chlor, von denen er begleitet wird, zu isoliren.

Beim Eindampfen der Flüssigkeit in einer offenen Schale im Wasserbade geht eine grofse Menge von Salzsäure hinweg. Diese rührt von der Zersetzung des Wassers her, dessen Sauerstoff sich auf das Caffeïn wirft und dieses oxydirt, dem Caffeïn selbst wird dabei kein Wasserstoff entzogen und durch Chlor ersetzt.

Wenn die Flüssigkeit auf zwei Dritttheile ihres Volums eingedampft ist, fangen Krystalle an sich zu bilden, die an Menge nach und nach zunehmen. Wenn sie sich nicht mehr vermehren, läfst man die Flüssigkeit erkalten und trennt sie von den Krystallen.

Die Krystalle werden mit kaltem Wasser abgewaschen, in dem sie beinahe unlöslich sind und mit absolutem Alkohol ausgekocht. Auf diese Art behandelt sind die Krystalle vollkommen rein, sie können übrigens durch Auflösen in kochendem Wasser gereinigt werden, aus dem sie beim Erkalten herausfallen, wenn die Flüssigkeit bewegt wird, bei ruhigem Stehen bilden sich erst nach vielen Stunden Krystalle von gröfseren Dimensionen. Sie sind vollkommen durchsichtig, farblos, nahezu unlöslich in wasserfreiem Weingeist, sehr wenig löslich in kaltem, nur in kleiner Menge in heifsem Wasser. Sie enthalten kein Wasser, das sich bei 100° C. wegtreiben liefse, bei 100° getrocknet haben sie dieselbe Zusammensetzung, wie im luftleeren Raum getrocknet. Sie röthen sehr schwach das Lackmuspapier und werden dabei selbst durch den Ammoniakgehalt des blauen Lackmuspapieres rosenroth gefärbt. Diese Substanz geht mit Baryt, Kali und Natron Verbindungen ein, die eine dunkelveilchenblaue Farbe besitzen. Bringt man die Lösung dieser Basen mit den Krystallen dieser Säure zusammen, so färben sich diese sogleich violett, während die Flüssigkeit farblos bleibt. Diese Farbe ist bei Ueberschufs der Basen vorübergehend, bei Ueberschufs der Säure aber ziemlich beständig.

Ich bezeichne diese Substanz mit dem Namen Amalinsäure (von ἄμαλις schwach), um einestheils auf die schwach saure Natur dieses Körpers und andertheils auf die geringe Festigkeit hinzudeuten, mit welcher ihre Elemente gebunden sind, woher ihre leichte Zersetzbarkeit rührt.

Ammoniakdämpfe bewirken eine Röthung der Säure, die anfangs schwach, nach und nach in's Dunkelviolette übergeht. Der hierbei gebildete Körper löst sich in Wasser mit der Farbe des Murexids auf, man erhält aber aus dieser Lösung keine Krystalle von Murexid, ebenso wird die Flüssigkeit durch Zusatz von Kali sogleich entfärbt, ohne dafs zuvor die Farbe in Blau übergeht. Am leichtesten erhält man diese prachtvoll gefärbten

Flüssigkeiten auf folgende Art. Man übergiefst entweder die Krystalle mit concentrirter Salmiaklösung, ersitzt damit zum Sieden und setzt der Flüssigkeit einen Tropfen wässeriges Ammoniak hinzu, oder man legt die Krystalle auf ein Uhrglas, giebt auf ein zweites Ammoniak und bedeckt beide mit einer Glocke. Nach kurzer Zeit färben sich die Krystalle dunkelviolett und lösen sich dann im Wasser mit der Farbe des Murexids auf*). Mit Eisenoxydulsalzen und Ammoniak entsteht eine gesättigte indigblaue Lösung. — Beim Erhitzen schmilzt die Substanz; sie färbt sich gelb, rothgelb bis braun und verflüchtigt sich unter Zurücklassung von kaum bemerkbaren Spuren von kohligem Rückstand, dabei entwickelt sich Ammoniak und es bildet sich ein ölartiger und ein krystallinischer Körper. Auf der Haut bringt die Lösung dieser Substanz dieselben widrig riechenden rothen Flecke hervor, wie eine Lösung von Alloxan; die Amalinsäure reducirt Silbersalze unter Ausscheidung von schwarzen Flocken von metallischem Silber wie Alloxantin. Mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure gekocht wird die Säure zersetzt, es bildet sich hierbei keine Spur von Chlorsilber; die Amalinsäure enthält kein Chlor. Mit Salpetersäure erwärmt verwandelt sie sich unter Entwickelung rother Dämpfe in eine neue krystallisirte Substanz. Die Säure verbrennt sehr schwer. Um vollkommene Verbrennungen zu erzielen, wurde die Säure mit chromsaurem Bleioxyd gemengt, eine Schichte Kupferoxyd und dann erst mit Wasserstoff reducirte Kupferdrehspäne in das Verbrennungsrohr gebracht. Der Stickstoff wurde theils nach der qualitativen Methode, seinem Verhältnisse zum Kohlenstoffe nach, bestimmt, wobei sich Kohlenstoff zu Stickstoff wie 6 : 1

*) Ich habe den Körper, der die Farbe des Murexids in Auflösung besitzt, im krystallisirten Zustande rein dargestellt. Die Beschreibung seiner Eigenschaften und Zusammensetzung folgt in der oben angekündigten Arbeit.

ergab, theils nach der Methode von Will und Varrentrapp, nur mit dem Unterschiede, dafs ein eigenthümlicher Apparat zum Auffangen des Ammoniaks in der Salzsäure vorgelegt wurde, der ohne Gefahr des Zurücksteigens eine sehr langsame Verbrennung zuliefs. Ich stelle hier die Resultate dieser Analysen, die dafür passende Formel und die, nach dieser berechnete procentische Zusammensetzung nebeneinander :

I. 0,4375 Grm. Substanz gaben 0,6711 CO_2 und 0,1715 HO. Die Substanz war im Vacuo getrocknet.

II. 0,6395 Grm. Substanz gaben 0,9858 CO_2 und 0,2407 HO. Die Substanz war wie die, welche zu den folgenden Bestimmungen diente, bei 100° C. getrocknet, wobei sie sich blafs rosenroth färbte.

III. 0,5093 Grm. Substanz gaben 0,7852 CO_2 und 0,196 HO.

IV. 0,7454 „ „ „ 0,2803 HO.

V. 0,3307 „ „ „ 0,3870 oder 11,70 pC. Platin.

VI. 0,4120 „ „ „ 0,4728 „ 11,47 „ „

Die Substanz, die zur Bestimmung V. u. VI. diente, war dieselbe, wie die zu II. verwendete, die übrigen Bestimmungen sind mit zu verschiedener Zeit dargestelltem Material ausgeführt. Die Substanz zu Nro. I. war zweimal aus Wasser umkrystallisirt, die Substanz zu Nro. II. war bei Behandlung einer gröfsern Menge Amalinsäure mit wenig siedendem Wasser ungelöst zurückgeblieben aus Mangel an Lösungsmitteln. Die Substanz zu IV. war aus kochendem Wasser durch längeres Stehen in ziemlich grofsen Krystallen angeschossen. Diese Daten entsprechen folgender Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden			
				I.	II. u. V.	III. u. VI.	IV.
12 Aeq.	Kohlenstoff	900,0	42,10	41,83	42,04	42,04	„
7 „	Wasserstoff	87,5	4,09	4,35	4,17	4,27	4,18
2 „	Stickstoff	350,0	16,37	„	16,63	16,30	„
8 „	Sauerstoff	800,0	37,44	„	37,16	37,39	„
1 „	Amalins.	2137,5	100,00		100,00	100,00.	

Ich komme jetzt auf die Flüssigkeit zurück, die von den Krystallen der Amalinsäure getrennt wurde. Diese wird im Wasserbade verdunstet, um den gröfsten Theil der freien Salzsäure wegzutreiben, sie nimmt dabei eine in's Rothe ziehende schwachgelbe Färbung an.

Läfst man diese Flüssigkeit, wenn sie bis auf den vierten Theil des ursprünglichen Volumen verdampft ist, erkalten, so wird sie fest von ausgeschiedenen Krystallen, die eine dickflüssige, zähe Mutterlauge einschliefsen. Man bringt diese Masse auf doppelte feine Leinwand und entfernt durch vorsichtiges Pressen die Krystalle von der Lauge. Diese können durch Auflösen in heifsem Wasser oder Alkohol und Erkalten, wobei sie herauskrystallisiren, gereinigt werden. Sie stellen dann eine grofsblättrige, farblose, fettig anzufühlende Krystallmasse dar, deren Lösung mit Platinchlorid einen reichlichen gelben Niederschlag, mit salpetersaurem Silberoxyd eine reichliche Fällung von Chlorsilber giebt. Diese Krystalle sind das salzsaure Salz einer Base, deren Zusammensetzung ich durch die Analyse ihres Platindoppelsalzes ermittelt habe, da keine andere Verbindung in demselben Grade von jeder Beimengung rein und krystallisirt erhalten werden konnte.

Um das Platinsalz darzustellen und mich von seiner constanten Zusammensetzung zu überzeugen, habe ich verschiedene Wege eingeschlagen.

Die Mutterlauge der Amalinsäure wurde geradezu mit einer Lösung von Platinchlorid vermischt, der Niederschlag abfiltrirt, in der hinreichenden Menge kochenden Wassers gelöst und diese concentrirte Lösung erkalten gelassen. Es fällt beim Abkühlen ein schön gelbes Salz in körnigen Krystallen von starkem Glanz nieder, das beim Erhitzen eine zinnoberrothe Farbe annimmt, die beim Erkalten wieder in Gelb zurückgeht. Diese Krystalle wurden, im luftleeren Raume getrocknet, zur Analyse Ia. u. Ib. verwendet. Die Mutterlauge dieser Krystalle wurde mit wasser-

freiem Weingeist vermischt, wodurch eine Menge irisirender, blafsgelber, sechsseitiger Blättchen gefällt wurde, die abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und im Vacuo getrocknet zur Analyse IIa. u. IIb., IIc. dienten. — Ferner wurde das grofsblätterig krystallisirte Salz der Base in Weingeist gelöst, mit einer weingeistigen Lösung von Platinchlorid gefällt und der Niederschlag von blafsgelber Farbe, ohne Zeichen von Krystallisation, bei 100° getrocknet, er diente zur Bestimmung IIIa. u. IIIb. — Die Mutterlauge der Krystalle, deren Analyse unter IIa. u. IIb. aufgeführt ist, wurde eingedampft und der sich bildende gelbe Absatz aus heifsem Wasser umkrystallisirt, die erhaltenen Krystalle dienten zur Bestimmung IV. Die mit Chlor behandelte Caffeïnlösung wurde geradezu mit Platinchlorid gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen und zur Bestimmung V. verwendet. Der in V. gefundene zu kleine Platingehalt zeigt, dafs der Niederschlag noch fremde Substanz beigemengt enthielt, ich führe ihn hier an, weil er den Beweis liefert, dafs sich bei dem Oxydationsprocefs des Caffeïns keine Spur von Ammoniak bildet. In diesem Falle hätte das Platinsalz im unreinen Zustande einen zu hohen Platingehalt geben müssen.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind folgende :

Ia. 2,9525 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,527 CO_2 und 0,6625 HO.
Ib. 1,215 Grm. gaben 0,5033 Platin.
IIa. 1,517 „ „ 0,2705 CO_2 und 0,340 HO.
IIb. 1,0194 „ „ 0,4224 Platin.
IIc. 1,8480 „ „ 0,4020 HO.
IIIa. 0,449 „ „ 0,186 Platin.
IIIb. 0,8951 „ „ 0,3725 Platin.
IV. 1,2785 „ „ 0,5295 Platin.
V. 0,7380 „ „ 0,3030 Platin.

Diefs entspricht folgender Zusammensetzung :

		berechnet		gefunden						
				Ia.u.b.	IIa.u.b.	IIc.	IIIa.	IIIb.	IV.	V.
2 Aeq.	Kohlenst.	150,0	5,09	4,87	4,86	„	„	„	„	„
5 „	Wasserst.	62,5	2,12	2,49	2,49	2,42	„	„	„	„
1 „	Stickstoff	175,0	5,94	„	„	„	„	„	„	„
3 „	Chlor	1329,8	45,08	„	„	„	„	„	„	„
1 „	Platin	1232,1	41,77	41,42	41,43	„	41,43	41,61	41,42	41,06
1 „	des Salzes	2949,4	100,00.							

Die Formel des Platindoppelsalzes ist demnach: $C_2 H_4 N, Cl H + Pt Cl_2$ und die Zusammensetzung der darin enthaltenen Basis, die ich mit dem Namen Formylin bezeichne, wird durch die Formel: $C_2 H_4 N$ ausgedrückt.

Der Name Formylin deutet die Zusammensetzung dieser Base an, die sich betrachten läfst als eine gepaarte Verbindung von Ammoniak mit Formyl, $C_2 H_4 N = N H_3 + C_2 H$. Es ist diefs offenbar der Zusammensetzung nach die einfachste organische Base *).

Wenn man Caffeïn sublimirt, verbreitet es einen eigenthümlichen Geruch; dieser Geruch entsteht viel intensiver beim Erhitzen des Formylinplatindoppelsalzes, am stärksten, wenn dieses Salz mit Kalkerde gemengt erhitzt wird, wobei sich zugleich Ammoniak in grofser Menge entwickelt.

Vergleichen wir die Zusammensetzung des Caffeïns $= C_{16} H_{10} N_4 O_4$ mit der des Formylins $C_2 H_4 N$ und der Amalinsäure $C_{12} H_7 N_2 O_8$, so finden wir drei Viertheile des Stickstoffs und sieben Achtel des Kohlenstoffs vom Caffeïn in diesen Producten wieder. Zwei Aequivalente Kohlenstoff und ein Aequivalent Stickstoff, oder die Elemente des Cyans sind ausgetreten. Die Entstehung dieser Producte erklärt sich also

*) Das von Anderson beschriebene Petinin $= C_8 H_{10} N$ läfst sich als $C_8 H_7 + N H_3$ betrachten, wie die Ammoniakverbindung des Butyrils. Es wird sich vielleicht eine den fetten Säuren parallel laufende Reihe von Basen herausstellen.

einfach dadurch, dafs Caffeïn unter Abscheidung von einem Aeq. Cyan und Aufnahme von einem Aeq. Wasser und drei Aeq. Sauerstoff zerfällt in Formylin und Amalinsäure, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\underbrace{C_{16}H_{10}N_4O_4}_{\text{Caffeïn.}} + 3\,O + HO = \underbrace{C_2N}_{\text{Cyan.}} + \underbrace{C_2H_4N}_{\text{Formylin.}} + \underbrace{C_{12}H_7N_2O_8}_{\text{Amalinsäure.}}.$$

Dafs in dem Caffeïn wirklich Cyan vorhanden ist, zeigt sein Verhalten gegen Alkalien. Caffeïn mit concentrirter Kalilauge oder mit Natronkalk erhitzt, giebt Cyankalium oder Cyannatrium, auf Zusatz einer Säure entwickelt sich Cyanwasserstoff. Chinin, Cinchonin, Morphin, Piperin geben bei gleicher Behandlung keine Spur von Cyan. Es ist klar, dafs der oben erwähnte flüchtige, die Augen zu Thränen reizende Körper das Product der Einwirkung des Chlors auf das Cyan des Caffeïns seyn mufs, in dem Augenblicke, wo das Cyan sich von den übrigen Elementen des Caffeïns trennt. Nimmt man an, und es sprechen viele Gründe dafür, dafs das Formylin im Caffeïn fertig gebildet enthalten ist, so ergiebt sich für das Caffeïn folgende rationelle Formel: $C_{16}H_{10}N_4O_4 = Cy + [C_2H_4N + C_{12}H_4N_2O_2] + 2$ aq. Das Cyan scheint im Caffeïn in derselben Art wie im Cyananilin enthalten zu seyn. Die Einwirkung des Chlors oder anderer oxydirender Mittel würde einfach darin bestehen, dafs ein Salz des Formylins gebildet, das Cyan abgeschieden und die Gruppe: $C_{12}H_4N_2O_2$ unter Aufnahme von Wasser und Sauerstoff in Amalinsäure verwandelt wird.

Die Amalinsäure entsteht ebenfalls, wenn Theobromin mit Chlor behandelt wird. Nehmen wir in dem Theobromin ebenfalls die Gruppe: $C_{12}H_4N_2O_2$ präexistirend an, so würde die Formel des Theobromins seyn:

$$C_{14}H_8N_4O_4 = C_{12}H_4N_2O_2 + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff.}}$$

Caffeïn und Theobromin würden also dieselbe Gruppe von Elementen, $C_{12}H_4N_2O_2$, enthalten, die ich mit $\times$ bezeichnen will,

im Theobromin verbunden mit den Elementen des Harnstoffs, im Caffeïn mit Formylin und einem Aeq. Cyan und 2 Aeq. Wasser, oder was dasselbe ist, mit den Elementen des Oxamids.

Diese Beziehung erscheint noch viel einfacher, wenn man bedenkt, dafs der Harnstoff sich als das Biamid des Kohlenoxyds betrachten läfst, während das Oxamid das Amid dieses Kohlenoxydes ist und das Formylin sich ansehen läfst als das Amid von $C_2 H_2$, oder als Oxamid, dessen Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt ist. Setzen wir $C_{12} H_4 N_2 O_2 = \times$, so ist die Formel des Theobromins $= \times + C_2 O_2, 2 NH_2$, die des Caffeïns $= \times + C_2 O_2, 1 NH_2, + C_2 H_2, NH_2$.

Inwiefern dieser Zusammenhang zwischen Caffeïn und Theobromin wirklich besteht, wird sich aus den Resultaten einer Arbeit herausstellen, die ich gleichzeitig mit der über die Constitution des Formylins und der Amalinsäure, über das Theobromin unternommen habe.

Ich führe hier nur noch an, dafs die Formel der Amalinsäure, wenn die des Alloxans $= C_8 H_2 N_2 O_9 + 1$ aq. und die des Alloxantins $= C_8 H_2 N_2 O_8 + 1$ aq. $+$ HO geschrieben wird, sich als $= C_8 H_2 N_2 O_6 + C_4 H_2 O +$ HO ansehen läfst, was ihre dem Alloxan und Alloxantin gleichen Reactionen erklären würde.

Ich mufs hier zurückkommen auf die Resultate meiner Arbeiten über die Kaffeegerbsäure in den Kaffeebohnen und Blättern von Ilex paraguayensis, über die Viridinsäure, deren Kalksalz den Kaffeebohnen ihre grünliche Farbe giebt und über die Boheasäure der Theeblätter.

Die Zusammensetzung dieser Säuren wird durch die folgenden Formeln ausgedrückt :

Kaffeegerbsäure	$C_{14} H_6 O_7$
Viridinsäure	$C_{14} H_7 O_8$
Boheasäure	$C_{14} H_6 O_8$.

Ich habe in der Arbeit über die Kaffeegerbsäure angegeben,

dafs sie sich wie ein wahrer Aldehyd verhält. Die Viridinsäure, die aus diesem Aldehyd sich bildet, hat, wie die Ameisensäure, im hohen Grade die Fähigkeit, Silbersalze zu reduciren.

Aus der Untersuchung von Liebich geht hervor (s. u.), dafs die Säure C_{14} H_8 O_7 bei Gegenwart von Kali und Sauerstoff übergeht in C_{12} H_6 O_5, C_{12} H_5 O_6 und endlich C_{12} H_4 O_7.

Fafst man die Bedeutung dieser Formeln zusammen, so wird es nicht blofs für wahrscheinlich gelten, dafs die Constitution dieser Säuren folgende ist:

Die Säure der Kaffeebohnen und der Blätter des Paraguaythees ist eine gepaarte Verbindung von C_{12} H_6 O_5 mit dem Aldehyd der Ameisensäure. Die Viridinsäure ist eine gepaarte Verbindung von C_{12} H_6 O_5 mit Ameisensäure, die Boheasäure ist eine gepaarte Verbindung von C_{12} H_6 O_5 mit Oxalsäure, wie folgende Formeln zeigen:

Kaffeegerbsäure	C_{14} H_8 O_7 = C_{12} H_6 O_5 + C_2 H_2 O_2
Viridinsäure	C_{14} H_7 O_8 = C_{12} H_6 O_5 + C_2 H O_3
Boheasäure	C_{14} H_6 O_8 = C_{12} H_6 O_5 + C_2 O_3.

Alle Säuren also, welche in Pflanzen vorkommen, die Caffeïn zu erzeugen im Stande sind, enthalten eine und dieselbe Gruppe: C_{12} H_6 O_5, nebst einem Gliede aus der Formylreihe oder der den Formylverbindungen zunächst stehenden Oxalsäure.

Im Caffeïn finden wir ebenfalls eine Gruppe, die 12 C enthält. Sie hat sich offenbar aus der Gruppe: C_{12} H_6 O_5 gebildet, indem zwei Aeq. Ammoniak und fünf Aeq. Sauerstoff aufgenommen und acht Aeq. Wasser ausgeschieden wurden, wovon zwei im Caffeïn zurückbleiben: C_{12} H_6 O_5 + 2 NH_3 + 5 O = C_{12} H_{12} N_2 O_{10} = [C_{12} H_4 N_2 O_2 + 2 aq.] + 6 aq.

Die zweite Gruppe, das Glied der Formylreihe, findet sich im Caffeïn als Formylin und Cyan wieder. An die Stelle des Sauerstoffs des Formaldehyds sind die Elemente von Ammoniak getreten, das Formylin = C_2 H_4 N = C_2 H + NH_3. Ebenso einfach erklärt sich die Entstehung des Cyans. Jedermann weifs,

dafs Cyan, Wasserstoff und Wasser, oder Ameisensäure und Ammoniak, ferner oxalsaures Ammoniak, oder Oxamid und Wasser, oder Cyan und Wasser gleichbedeutende Dinge sind, die mit Leichtigkeit auseinander dargestellt werden und ineinander überzugehen vermögen. Ein Aeq. Ameisensäure und Aldehyd derselben mehr zwei Aeq. Ammoniak enthalten die Elemente des Formylins und des Oxamids oder des Cyans und Wassers : $C_2\ H_2\ O_2 + C_2\ H\ O_3 + 2\ NH_3 = C_4\ H_9\ N_2\ O_5 = C_2\ H_4\ N + C_2\ O_2,\ NH_2$ oder $C_2\ H_4\ N + Cy + 2$ aq., — und von 3 Aeq. Wasser.

Es scheint aus dieser Untersuchung des Caffeïns und jener der Säuren caffeïnhaltiger Pflanzen mit Bestimmtheit hervorzugehen, dafs die stickstoffhaltigen Materien aus den stickstofffreien durch Aufnahme der Elemente des Ammoniaks gebildet werden, unter gleichzeitiger Aufnahme von Sauerstoff, oder ohne diese, unter Abscheidung von Wasser. Ferner ersieht man, dafs die complexeren Atome gebildet werden, indem zu schon gebildeten Stoffen höchst einfach zusammengesetzte hinzutreten. Die Pflanzen haben die Fähigkeit, Kohlensäure und Wasser aufzunehmen und Sauerstoff abzuscheiden. Nimmt eine Pflanze Kohlensäure und Wasser im Verhältnifs wie 2 : 1 auf und scheidet daraus ein oder zwei Aeq. Sauerstoff ab, so entsteht Ameisensäure oder Oxalsäure : $C_2\ O_4 + HO = C_2\ H\ O_5$.

$C_2 H O_5 - O = C_2 H O_4 = \underbrace{C_2 O_3 + \text{aq.}}_{\text{Oxalsäure.}}$; $C_2 H O_5 - O_2 = \underbrace{C_2 H O_3}_{\text{Ameisensäure.}}$

Indem diese einfachen Producte zu anderen schon gebildeten hinzutreten, entstehen complexere Atome; die Kaffeegerbsäure, Boheasäure, Viridinsäure entstehen, indem Ameisensäure, der Aldehyd derselben, oder Oxalsäure sich mit der schon gebildeten Gruppe : $C_{12}\ H_6\ O_5$ zu gepaarten Verbindungen vereinigen.

Ueber Schwefelcyanbenzoyl und seine Zersetzungsproducte;

von *Bernard Quadrat*,
Assistenten am chemischen Universitäts-Laboratorium in Prag.

Wird rohes Bittermandelöl oder reiner Benzoylwasserstoff mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak vermischt, so bilden sich zwei Schichten, deren untere das sämmtliche Bittermandelöl enthält. An der Berührungsfläche des Bittermandelöls und des Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak entsteht durch Bildung des Zeise'schen Salzes eine rothe Färbung. Die obere Schichte wird später ihrer ganzen Masse nach roth und setzt an ihrer Oberfläche einen gelben harzartigen Körper ab. Wird die rothe Flüssigkeit mit einer Säure übergossen, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff und der erwähnte gelbe Körper scheidet sich ab; er ist in Kalilauge löslich, aus welcher Lösung derselbe durch Essigsäure gefällt wird. Die untere Schichte wird milchicht und es bilden sich nach 2—3tägiger Einwirkung am Boden und den Wänden des Gefäfses deutliche Krystalle. Zur Erzielung grofser Krystalle tragen kleine Gefäfse (Reagenzröhren) und ruhiges Stehenlassen der Mischungen das Ihrige bei. Läfst man die Krystalle längere Zeit in der Flüssigkeit, so bewirkt man ein allmähliges Verschwinden derselben; dieselbe Einwirkung zeigt auch das Bittermandelöl.

Durch Neigen des Gefäfses bezweckt man das Abfliefsen der Mutterlauge und durch Pressen zwischen Papier entfernt man gröfstentheils das den Krystallen noch anhängende unzersetzte Bittermandelöl. Die Krystalle werden nach dem Pressen auf dem Filter mit Aether abgewaschen.

Die prismatischen Krystalle sind farblos, meistens erhält man körnige Krystalle. In Alkohol und Aether sind dieselben, jedoch nicht ohne Zersetzung, löslich; die ätherische Lösung setzt beim

Verdunsten feine spiefsige Krystalle ab. An der Luft längere Zeit liegen gelassen, entwickeln sie einen eigenthümlichen Geruch und färben sich gelb; sie schmecken bitter und zersetzen sich bei 100° sehr rasch.

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile wurde die Substanz im Vacuo durch mehrere Wochen getrocknet.

Der Kohlenstoff wurde durch eine Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegten Kupferdrehspänen bestimmt.

0,3505 Grm. Substanz gaben 0,837 Kohlensäure, welches 65,12 pC. Kohlenstoff entspricht.

Eine zweite Bestimmung lieferte auf 0,186 Grm. Substanz 0,444 Kohlensäure, entsprechend 65,10 pC. Kohlenstoff.

Die Schwefelbestimmungen wurden nicht mit Salpetersäure gemacht, weil Verluste bei der Schwefelbestimmung dieser Substanz unvermeidlich sind, indem bei der Temperatur, welche durch die Reaction der Salpetersäure auf die Substanz entwickelt wird, ein Theil unoxydirt sich verflüchtigt.

Erhitzt man die Substanz in einer Platinschale vorsichtig mit Aetzkali unter nachfolgendem Zusatze von Salpeter, so gelingt es, die Totalmenge des Schwefels zu oxydiren und sodann mit salpetersaurem Baryt zu bestimmen. Auch nach der Methode mit kohlensaurem Baryt und Salpeter erhielt ich gute Resultate.

1,094 Grm. Substanz, mit Aetzkali und Salpeter behandelt, gaben 1,725 Grm. schwefelsauren Baryt = 21,61 pC. Schwefel.

Ferner wurden auf 0,4595 Grm. Substanz, mit Salpeter und kohlensaurem Baryt verbrannt, 0,733 Grm. schwefelsaurer Baryt = 21,88 pC. Schwefel erhalten.

Der Stickstoff wurde mit Natronkalk mittelst des Varrentrapp-Will'schen Apparates bestimmt.

0,351 Grm. Substanz gaben 0,232 Platin, welche Menge 9,4 pC. Stickstoff entspricht.

Der Wasserstoff wurde aus dem Verluste mit 3,87 pC. berechnet, aus dem Grunde, weil die Wasserstoffbestimmung der schwefelhaltigen Körper nach der üblichen Methode fehlerhaft ist, denn das durch die Verbrennung gebildete, im Chlorcalcium absorbirte Wasser reagirte mir stets sauer. Der Fehler bei der Wasserstoffbestimmung wird jedoch kleiner, wenn man das Bleisuperoxyd in's Verbrennungsrohr selbst bringt.

Die erhaltenen procentischen Resultate sind :

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	65,12	65,10	„	„	„
H	3,87	„	„	„	„
N	„	„	9,4	„	„
S	„	„	„	21,88	21,61.

Diese Bestimmungen harmoniren am besten mit nachstehender Formel :

	Rechnung		Versuch
C_{16}	1200,0	65,30	65,12
H_8	62,5	3,40	3,87
N	175,0	9,52	9,40
S_2	400,0	21,77	21,61
	1837,5.		

Ueber die Gruppirung der Elemente giebt uns die

Zerlegung durch Eisenchorid

genügenden Aufschluſs.

Bringt man eine Lösung von Eisenchlorid mit der Substanz zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth und beim Erhitzen destillirt eine ölartige Flüssigkeit über. Die blutrothe Färbung rührt von gebildetem Schwefelcyaneisen her, und das Oel hat, wie die Analyse ergiebt, die Zusammensetzung des Bittermandelöls und auch alle übrigen Eisenschaften des Benzoylwasserstoffs.

Es zerlegen sich :

$$3(C_{16}H_8NS_2)+Fe_2Cl_3+6HO=Fe_2(CyS_2)_3,3ClH,3(C_{14}H_6O_2).$$

Die Verbindung C_{16} H_5 N S_2 ist demnach Schwefelcyanbenzoyl, in welchem sich mit Leichtigkeit Schwefelcyan und Benzoyl nachweisen lassen. Betrachtet man das von Ettling entdeckte Benzoyloxyd nach seiner Zusammensetzung C_{14} H_5 O_2, so ist das Schwefelcyanbenzoyl die Cyanverbindung desselben, in welcher der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Zerlegung durch Alkohol.

Wird das Schwefelcyanbenzoyl mit fast wasserfreiem Alkohol gekocht, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffammoniak und Kohlensäure, zugleich färbt sich die Flüssigkeit gelb. Beim Erkalten scheiden sich weifse Blättchen ab, welche durch Auswaschen mit absolutem Alkohol von der Mutterlauge befreit werden.

Die Substanz wurde unter der Luftpumpe getrocknet, ohne die mindeste Zersetzung zu erleiden.

0,386 Grm. Substanz gaben bei der Analyse 0,1820 Wasser = 5,2 pC. Wasserstoff und 1,0175 Kohlensäure = 71,8 pC. Kohlenstoff.

Eine zweite Verbrennung lieferte auf 0,350 Grm. Substanz 0,6927 Kohlensäure = 71,53 pC. Kohlenstoff, 0,1669 Wasser = 5,30 pC. Wasserstoff.

Die Schwefelbestimmung mit Salpeter und kohlensaurem Baryt gab auf 0,344 Grm. Substanz 0,4385 schwefelsauren Baryt = 17,49 pC. Schwefel.

Ferner wurden auf 0,569 Grm. Substanz 0,737 schwefelsaurer Baryt erhalten, was 17,77 pC. Schwefel entspricht.

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,410 Grm. Substanz genommen, sie lieferten 0,178 Grm. Platin = 5,80 pC. Stickstoff.

Ferner gaben 0,611 Grm. Substanz 0,254 Platin = 5,90 pC. Stickstoff.

Aus diesen Daten berechnet sich folgende Formel :

	Rechnung	Versuch					
C_{56}	71,80	71,8	71,53	„	„	„	„
H_{24}	5,13	5,2	5,30	„	„	„	„
N_2	5,98	„	„	„	„	5,9	5,8
S_5	17,10	„	„	17,77	17,49	„	„

Dieser Körper entsteht aus dem Schwefelcyanbenzoyl nach folgendem Schema :

$$4(C_{14}H_5NS_2) + 12HO + O_4 = C_{56}H_{24}N_2S_5; 2NH_3; 2SH, 8CO_2, S.$$

Der Schwefel erhält sich mit Hülfe des Schwefelwasserstoffammoniaks aufgelöst.

Das Auftreten dieser angeführten Zerlegungsproducte läfst sich mit voller Evidenz darthun, wenn man den Versuch derart zusammensetzt, dafs man die flüchtigen Producte durch Eisenvitriollösung und durch Barytwasser leitet. Directe Versuche bewiesen die Aufnahme von Sauerstoff.

Die Gruppirung der einzelnen Elemente verdeutlicht folgendes Schema :

$$2(C_{14}H_5 + NH_2S_2) + 2(C_{14}H_5) + S.$$

$C_{14}H_5 + NH_2S_2$ ist Benzamid, dessen O durch S vertreten ist.

Zerlegung durch ammoniakhaltigen Alkohol und Wasser.

Eine heifse Lösung des Schwefelcyanbenzoyls in 40grädigem Weingeist, dem etwas Ammoniak zugesetzt wird, giebt durch Zusatz von soviel Wasser, dafs eine bleibende Trübung entsteht, beim Erkalten ein krystallinisches Pulver, welches schwierig von der Mutterlauge zu trennen ist. In Wasser unlöslich zersetzt es sich in seiner alkoholischen Lösung, wefshalb das Umkrystallisiren des Körpers unmöglich.

Der Körper im Vacuo getrocknet gab folgende analytische Resultate :

0,2835 Grm. Subst. gaben 0,7485 Kohlensäure = 72,00 pC. Kohlenstoff; und 0,1455 Wasser = 5,78 pC. Wasserstoff.

Ferner wurden auf 0,2335 Grm. Substanz 0,1215 Wasser = 5,78 pC. Wasserstoff erhalten.

0,558 Grm. Substanz gaben 0,682 schwefelsauren Baryt = 16,76 pC. Schwefel.

0,655 Grm. Substanz lieferten 0,384 Platin = 6,6 pC. Stickstoff.

Diese Zahlen stimmen am nächsten mit der Formel :

	Rechnung	Versuch
C_{56}	71,49	72,00
H_{26}	5,53	5,78
N_2	5,95	6,60
S_5	17,03	16,76.

Das folgende Schema mag die Gruppirung der Elemente anschaulich machen :

$$C_{14}\ H_5\ (NH_2)\ S$$
$$C_{14}\ H_5\ (NH_2)$$
$$2\ (C_{14}\ H_6\ S_2).$$

Zerlegung durch Erhitzen.

Erhitzt man das Schwefelcyanbenzoyl in einer Retorte im Oelbade, so schmilzt es unter Aufblähen bei der Kochhitze des Wassers und die Zersetzung desselben beginnt; bei 120° entweicht Schwefelkohlenstoff, Ammoniak, und in die Vorlage destillirt zum Theil unzersetztes Bittermandelöl. Diese Zersetzungsproducte wirken, kaum dafs sie abgeschieden werden, neuerdings auf einander und röthen sich durch das entstehende Zeise'sche Salz. Bei dieser Temperatur ist auch der Geruch des Benzols bemerkbar. Bei einer Temperatur von 150° wird der gelblich schäumende Retorteninhalt plötzlich dünnflüssig, die Gasentwicklung hört auf und erst eine Temperatur von 210—220° bringt die Flüssigkeit zum Kochen. Das in kleiner Menge Uebergehende erstarrt im Retortenhalse zu einer in feinen Nadeln krystallisirten Masse. Unterbricht man bei dieser Temperatur die Ope-

ration, so erscheint nach dem Abkühlen die Masse als ein gelblicher harzartiger Körper, in dem feine nadelförmige Krystalle vertheilt sind. Durch Uebergiefsen mit 40grädigem Alkohol trennt man denselben in zwei Bestandtheile, der eine derselben bleibt, in Alkohol aufgeschwemmt, ungelöst, während der andere in die Lösung übergeht. Durch Abfiltriren trennt man die unlöslichen und beseitigt durch Auswaschen mit Weingeist die letzten Antheile des löslichen Körpers. Der auf diese Weise erhaltene Körper ist krystallinisch, in Wasser unlöslich, in sehr kleiner Menge in Alkohol; durch eine Temperatur von 100° wird er nicht zersetzt und durch Salpetersäure nicht verändert.

Bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und Kupferoxyd wurden auf 0,188 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,089 Wasser und 0,569 Kohlensäure erhalten; in 100 Gewichtstheilen 82,54 Kohlenstoff und 4,26 Wasserstoff.

Eine zweite Bestimmung gab 0,187 Grm. derselben Substanz 0,566 Grm. Kohlensäure = 82,51 pC. Kohlenstoff und 0,088 Grm. Wasser = 5,99 pC. Wasserstoff.

Die Stickstoffbestimmung wurde mit Natronkalk in einem eigens construirten Apparate, welcher das Zurücksteigen der Salzsäure in das Verbrennungsrohr vollkommen hindert, gemacht.

0,231 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,204 Platin = 12,53 pC. Stickstoff. Diese procentische Zusammensetzung stimmt am besten mit der Formel :

		Versuch		
	Rechnung	I.	II.	III.
C_{15}	82,57	82,54	82,51	„
H_5	4,59	5,26	4,99	„
N	12,85	„	„	12,53.

Laurent hat einen Körper, das Benzoylazotid ($C_{14}H_5N$), mit folgenden Resultaten untersucht :

		Laurent
C_{14}	81,60	82,03
H_5	4,79	4,88
N	13,64	13,08.

Der Körper $C_{15}\ H_5\ N$ entsteht aus $C_{16}\ H_5\ NS_2$ durch Austreten von Schwefelkohlenstoff; ein zweites Atom des Schwefelcyanbenzoyls liefert die anderen Producte, welche bei dieser Zerlegung auftreten.

Der von mir untersuchte Körper $C_{15}\ H_5\ N$ steht in Hinsicht seiner Eigenschaften sehr nahe dem Benzoylazotid.

Die von dem in Alkohol unlöslichen Körper abfiltrirte Flüssigkeit läfst durch Zusatz von Wasser den gelösten Körper mit Spuren von Krystallisation fallen. Durch Auswaschen mit verdünntem Weingeist und nachherigem Pressen zwischen Papier erhält man eine gelbe harzartige Masse, die von anderweitigen anhängenden Zerlegungsproducten einen eigenthümlichen Geruch besitzt und nicht rein zu erhalten war.

Diese Untersuchung hat uns mit einer Reihe von Substanzen bekannt gemacht, in denen allen die Gegenwart von $C_{14}\ H_5$ sich herausstellt, verbunden mit verschiedenen Quantitäten von Schwefel, Amid oder Schwefelcyan.

Die Entstehung einer Schwefelcyanverbindung durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Bittermandelöl erklärt sich aus dem Verhalten von CS_2 und NH_3, welches nach den Versuchen von Zeise in Folgendem besteht:

$$2\,CS_2 + 3\,NH_3 + C_{14}H_6O_2 = \underbrace{C_{16}\,H_7\,NS_2}_{\text{Schwefelcyan-benzoyl}} + 2\,NH_4\,S + 2\,HO.$$

Das Schwefelammonium ist in der Flüssigkeit aufgelöst enthalten.

Das Amygdalin, $C_{40}\,H_{27}\,O_{22}\,N$, läfst sich nach den Producten, die es bei der Berührung mit Synaptase liefert, als $2\,(C_{12}\,H_{10}\,O_{10}) + C_{14}\,H_6\,O_2 + C_2\,NH$ betrachten. Es ist übrigens höchst unwahrscheinlich, dafs Bittermandelöl und Blausäure in dem Amygdalin fertig gebildet enthalten sind, da dem Amygdalin alle die Reactionen nicht zukommen, welche die Blausäure und das Bittermandelöl characterisiren. Die Blausäure

und das Bittermandelöl stehen zu dem Amygdalin offenbar in einem anderen Verhältnifs, als das Saligenin zum Salicin.

Ausgehend von der Zusammensetzung des oben beschriebenen Schwefelcyanbenzoyls läfst sich für die rationelle Zusammensetzung des Amygdalins folgender Ausdruck aufstellen *) :

$$C_{40}\ H_{27}\ N\ O_{22} = 2\ (C_{12}\ H_{11}\ O_{11}) + C_{14}\ H_5\ Cy;$$

dieses letzte Glied der Formel ist die dem beschriebenen Schwefelcyanbenzoyl entsprechende Cyanverbindung, die ähnlich dem Schwefelcyanbenzoyl die Fähigkeit besitzen mufs, durch Aufnahme der Elemente des Wassers zu zerfallen in Blausäure einerseits und Bittermandelöl andererseits nach folgendem Schema:

$$C_{14}\ H_5\ Cy + HO = C_{14}\ H_5\ O + Cy\ H;\ \text{ferner :}$$

$$C_{14}\ H_5\ O + HO = C_{14}\ H_6\ O_2\ \text{oder Bittermandelöl.}$$

Notiz über die nicht flüchtigen Säuren der Wurzel von Valeriana officinalis;

von *Emil Czyrniánski*,

Assistenten am chemischen Laboratorium der k. technischen Academie zu Lemberg.

Vor mehreren Jahren hat Runge angegeben, dafs in der Baldrianwurzel, Wurzel der Scabiosen etc. sich eine Säure vorfinde, welche mit Basen weifse, an der Luft grün werdende Salze gebe. Er gab ihr den Namen grünige Säure, das grüne Oxydationsproduct nannte er Grünsäure. Die von Runge beschriebenen Eigenschaften dieser Säure liefsen vermuthen, dafs diese Säure vielleicht identisch mit der Catechugerbsäure, $C_{14}\ H_7\ O_7$, oder mit der Kaffeegerbsäure, $C_{14}\ H_8\ O_7$, wäre.

Durch Hrn. Prof. Rochleder veranlafst, habe ich die Untersuchung dieser Säure im Laboratorium zu Prag begonnen und theile hier die bis jetzt gefundenen Resultate mit.

*) Dieselbe Ansicht hat Wöhler früher mitgetheilt. Vergl. Bd. LXVI, 239.

Die frischen Baldrianwurzeln wurden mit wasserfreiem Weingeist heifs ausgezogen und die filtrirte Flüssigkeit mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt, wobei ein schmutzigweifser Niederschlag sich bildete.

Dieser Niederschlag abfiltrirt, mit siedendem Alkohol ausgewaschen, mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, giebt eine Flüssigkeit, die vom Schwefelblei abfiltrirt und von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit, mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen weifsen, etwas in's Gelbe spielenden Niederschlag giebt, der an der Luft sich nach ein paar Stunden grün färbt. Die Zusammensetzung dieses Bleisalzes, im Vacuo getrocknet, ergab sich als folgende :

	I.	II.
C	17,41	17,49
H	1,79	1,93
O	13,63	13,41
PbO	67,17	67,17
	100,00	100,00.

Diese Zahlen entsprechen zunächst der Formel: $C_{14} H_8 O_8$, was gleich ist einem Aequivalente Kaffeegerbsäure mehr einem Aequivalente Wasser.

Die freie Säure erleidet an der Luft, besonders in höherer Temperatur, eine rasche Zersetzung, sie reducirt sehr schnell Silbersalze. Von der Kaffeegerbsäure unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten gegen Eisenoxydsalze und Ammoniak, sie wird durch erstere nicht grün und nimmt beim Stehen an der Luft mit Ammoniak eine braune, keine grüne Farbe an.

Mit Baryt giebt sie eine weifse Verbindung, die an der Luft braun wird, Schwefelsäure färbt sie roth unter gleichzeitiger Zersetzung.

Die von dem ersten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gab mit etwas Ammoniak versetzt einen reichlichen Niederschlag, der abfiltrirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. In der

vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit entsteht durch 3basisch essigs. Bleioxyd ein weifser Niederschlag.

Seine Analyse gab die folgenden Resultate :

	I.	II.
C	15,15	15,16
H	1,75	1,64
O	14,25	14,34
PbO	68,86	68,86
	100,00	100,00,

was der Formel : C_{12} H_8 O_9 entspricht.

Die Säure dieses Salzes hat einen schwach sauren Geschmack, sie scheint bei vorsichtigem Verdampfen in einem Strom von Wasserstoffgas zu krystallisiren. Sie reducirt ebenfalls die Silbersalze; sie giebt kein unlösliches Barytsalz.

Die Beziehung dieser beiden Säuren zu einander und den übrigen Bestandtheilen der Baldrianwurzel, wie eine genauere Characteristik derselben, werde ich baldmöglichst nachliefern.

Untersuchung des Asafötidaöles;

von Dr. *Heinrich Hlasiwetz.*

Von den natürlich vorkommenden, schwefelhaltigen ätherischen Oelen sind bis jetzt nur wenige einer genauen Untersuchung unterzogen worden. — Dennoch hat sich bereits unter diesen wenigen ein entschiedener, interessanter Zusammenhang herausgestellt und es liefs sich vermuthen, dafs auch das Asafötidaöl, als in die Klasse der schwefelhaltigen Oele gehörend, sich systematisch der Reihe anschliefsen würde, die diese Körper bilden. — Auszumitteln, ob und inwiefern diefs der Fall sey, unternahm ich auf den Wunsch des Hrn. Prof. Redtenbacher diese Arbeit, und ich übergebe in Folgendem die Resultate meiner in dieser Richtung angestellten Versuche.

Die Asa foetida, wie sie der Handel liefert, besteht ihrer Hauptmasse nach aus einem gummiartigen, trocken bröcklichen, zerreiblichen Körper, einem Harz und dem ätherischen Oele, dem sie ihren unangenehmen, knoblauchähnlichen Geruch verdankt.

Beim Behandeln mit starkem Weingeist löst sich das Oel und das Harz vollständig auf, das Gummi bleibt ungelöst und kann durch wiederholtes Ausziehen mit Alkohol und Abschlämmen (um die mechanisch beigemengten Unreinigkeiten zurückzuhalten) ziemlich rein erhalten werden *).

Beim Abdestilliren des weingeistigen Auszugs hinterbleibt eine concentrirte Lösung des Harzes, aus welcher, wenn man sie in Wasser gießt, sich dieses gelblich weifs gefärbt und fast geruchlos ausscheidet, während in dem Destillat das Oel enthalten ist, das gleichfalls durch Verdünnen mit Wasser einem kleinen Theile nach erhalten werden kann. — In verhältnifsmäfsig beträchtlicher Menge erhält man das Oel, wenn man die Asa foetida, in kleinere Stücke zerschlagen, mit Wasser destillirt.

Ich habe diese Destillation im Anfange in einer verzinnten kupfernen Blase vorgenommen und das erhaltene Oel war gelbbraun von Farbe, die letzten Parthien schwerer als Wasser und von höchst widerlichem Geruch. — Dieses Product mufste, um es rein zu erhalten, nochmals mit Wasser rectificirt werden, war dann klar, durchsichtig, von dunklem Weingelb und roch etwas weniger unangenehm. Dabei hinterblieb ein schwarzbrauner, dickflüssiger Rückstand.

Ich bin aber später von dieser Bereitungsmethode abgegangen, als ich fand, dafs nach der Destillation der Helm der Blase und der zinnerne Kühlapparat ganz angelaufen waren, offenbar von gebildetem Schwefelmetall.

---

*) Eine dieser nie fehlenden Verunreinigungen ist unter andern auch Gyps, — jene Varietät, die unter dem Namen Marienglas bekannt ist.

Zugleich war der Rückstand in der Blase am Boden jedesmal angebrannt und konnte nur mit Mühe herausgebracht werden. — Alles das vermied ich vollständig durch eine Destillation in grofsen Glaskolben, die ich in einem Kochsalzbade erhitzte, wobei ich die Dämpfe durch einen gläsernen Liebig'schen Kühlapparat verdichten konnte. Bei diesem Verfahren ist das Oel (was mit einer verhältnifsmäfsig viel geringeren Menge Wasser, als bei dem andern übergeht) gleich vom Anfange ganz licht gelb, dünnflüssig, hell und von penetrantem, aber reinem Asageruch. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium kann es zu allen Versuchen sofort ohne weitere Reinigung verwendet werden.

Ein Pfund Asa foetida der besten Sorte liefert im Durchschnitt etwa ein Loth dieses Oels.

Es ist in starkem Weingeist und Aether sehr leicht löslich, in nicht unbedeutender Menge sogar auch in Wasser (das mit übergehende destillirte Wasser ist besonders ölreich) und besitzt einen anfangs milden, hintennach kratzenden Geschmack; röthet nicht, wie einige schwefelhaltige Oele thun, die Haut und reagirt neutral. Beim Stehen entwickelt es beträchtlich Schwefelwasserstoff, eine Eigenschaft, die es auch der rohen Asa foetida ertheilt. In einem Kältegemisch kann es weder zum ganzen, noch theilweisen Erstarren gebracht werden. — Sein Siedepunct ist nicht genau anzugeben, da es beim Erhitzen, ehe und während es kocht, fortwährend Schwefelwasserstoff entwickelt und sich daher zersetzt; dieses Kochen tritt übrigens bei 135—140° ein.

Es ist in frischem Zustande sauerstofffrei und besteht nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel. — Bei längerem Stehen an der Luft und in schlecht verschlossenen Gefäfsen wird es etwas sauer und verändert ein wenig seinen Geruch. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd mufs man hintennach einen Strom Sauerstoffgas durch die Röhre leiten, ohne welche Vorsichtsmafsregel man um 6—8 pC. Verlust an Kohlenstoff erleidet.

Die Schwefelbestimmungen habe ich mittelst eines Gemisches von Salpeter und kohlensaurem Baryt gemacht, da ich mich überzeugt habe, dafs bei der Bestimmung mit Salpetersäure bei aller Vorsicht meist um ein ganzes Aequivalent Schwefel zu wenig erhalten wird.

Die Analysen des rohen Oels ergaben je nach der Bereitung und dem Alter des Oels eine höchst verschiedene procentische Zusammensetzung. So haben gegeben :

	I. In der Kupferblase destillirtes, rectificirtes Oel, gleich nach der Bereitung	II. In der Kupferblase destillirt. Oel, von andererBereitung, nach einigem Stehen	III. Im Glaskolben destillirt. Oel, gleich nach der Bereitung	IV. Im Glaskolben destillirtes Oel, ohne Kochen der Flüssigkeit für sich abgedunstet bei 120—130°
C	67,13	64,24	65,46	69,27
H	10,48	9,55	9,09	10,42
S	22,37	25,37	25,43	20,17
	99,98	100,16	99,98	99,86.

Ich will hier gleich bemerken, dafs für diese scheinbar unter einander so abweichenden Oele folgende Formeln berechnet wurden :

I. $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}S_2\\C_{12}H_{11}S\end{matrix}\right\}$ II. $\left.\begin{matrix}3(C_{12}H_{11}S_2)\\C_{12}H_{11}S\end{matrix}\right\}$ III. $\left.\begin{matrix}5(C_{12}H_{11}S_2)\\2(C_{12}H_{11}S)\end{matrix}\right\}$ IV. $\left.\begin{matrix}C_{12}H_{11}S_2\\2(C_{12}H_{11}S)\end{matrix}\right\}$,

und sonach die Ansicht aussprechen, dafs das rohe Asafötidaöl ein wechselndes Gemenge einer höheren und einer niederen Schwefelungsstufe eines und desselben Radikals sey.

Die Begründung hierfür und die Ansichten über dieses Radikal werde ich weiter unten auseinandersetzen.

Destillirt man das Oel in einem kleinen Retörtchen, während ununterbrochen ein Strom *Ammoniakgas* durch dasselbe streicht, so setzen sich bei 150° im Halse der Retorte weifse, glänzende Krystallschuppen ab, getränkt mit einem gelben Oel, von welchem sie nach und nach herabgespült werden, wobei sich unausgesetzt Schwefelwasserstoff entwickelt. Trennt man sie von

der Flüssigkeit, so findet man, dafs sie äuferst flüchtig sind und schon durch die Handwärme sublimiren.

Sie lösen sich sehr leicht und mit gelber Farbe in Wasser, fällen Eisensalze schwarz, werden durch Säuren unter Aufbrausen zersetzt und erweisen sich überhaupt als krystallisirtes Schwefelammonium. Dasselbe bildet sich auch durch blofses Einleiten von Ammoniak in rohes Oel und kann, wenn man nachdem die Einwirkung einige Zeit gedauert hat, das Oel mit wenig Wasser abwäscht, in diesem leicht nachgewiesen werden.

Fünffach-Schwefelkalium in eine Retorte gethan, mit dem Oel übergossen und erhitzt, kann die Temperatur bis zu 185° gesteigert werden, ohne dafs das Oel destillirt; hingegen tritt bei dieser Temperatur eine ungemein lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung ein, das Oel wird immer dunkler von aufgelöstem Schwefel und nach und nach so weit unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff zersetzt, dafs nur der kleinste Theil davon abdestillirt. Mit Einfach-Schwefelkalium findet fast ganz dasselbe statt, nur mit dem Unterschiede, dafs das Kochen, und damit die weitere Reaction, schon bei 150° eintritt.

Salzsaures Gas in rohes Oel geleitet, verändert sogleich die Farbe des Oels in Roth, Violett und durch alle Nuançen bis in völliges Schwarz; dabei wird der Geruch des Oels beifsend, knoblauchartig, das Oel zuletzt dickflüssig, schmierig. Dieselbe Farbenveränderung bewirkt *Chlor*. Hierbei entweicht eine Menge Salzsäure und Chlorschwefel, bis endlich ein dicker schwarzer Theer zurückbleibt von unerträglichem Knoblauch- und Chlorschwefelgestank.

Mit *Aetzkalk* zusammengerieben, oder damit geglüht und die entweichenden Dämpfe in einem bei Stickstoffanalysen gebräuchlichen, mit Salzsäure gefüllten Kugelapparat aufgefangen, entwickelt sich durchaus kein Ammoniak und das Oel ist somit stickstofffrei.

Salpetersäure, *Chromsäure*, *Natronkalk* und *Aetznatron*

oxydiren das Oel in einer Weise, die ich später genau beschreiben werde. Die Salze der aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff fällbaren *Metalle* geben, in ihren Lösungen mit dem Oel zusammengebracht, Niederschläge von Schwefelmetallen. *Platin-* und *Quecksilbersalze* gehen bestimmte Verbindungen damit ein, von denen ich einige näher erörtern werde.

Metallisches *Kalium* in platten Stücken in das Oel gebracht, bewirkt sogleich eine heftige Gasentwicklung; während sich auf demselben leberbraune Schichten von Schwefelkalium bilden.

Diese Gasentwicklung dauert aber fort, man mag das Verfahren noch so oft wiederholen; zuletzt ist das Oel bis auf einen kleinen Rest zusammengeschwunden, der keineswegs schwefelfrei ist; die Gasentwicklung bei neuem Kaliumeintragen beginnt, obwohl etwas schwächer, wieder und man hat daran keinen Anhaltspunct für das Zurückbleiben einer constanten Schwefelungsstufe, noch läfst sich das Oel auf diese Weise ganz entschwefeln. Ich fand bei einem Versuche noch einen Gehalt von 17,5, ein anderes Mal von 9,4 pC. Schwefel. — Das erhaltene Oel riecht aber ganz verändert, aromatisch. — Löst man das entstandene Schwefelkalium in wenig Wasser auf, was mit braunrother Farbe geschieht und zersetzt diese Lösung mit etwas verdünnter Essigsäure, so nimmt man, wenn erst die eintretende Schwefelwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, einen auffallenden Zimmtgeruch wahr.

Bringt man einen Ueberschufs von *Silberoxyd* mit dem Oel zusammen, so wird das Ganze schwarz, undurchsichtig, von dem in der Flüssigkeit suspendirten Schwefelsilber. — Erwärmt man das Gemisch, so kocht es nahe bei 100° und es bildet sich Wasser. Nach einiger Zeit läfst die Reaction bei dieser Temperatur nach und man kann bis zu 130° erhitzen. — War sie auch bei dieser eine Zeit lang im Gange und man destillirt mit Wasser ab, setzt das erhaltene, schwach gefärbte Oel über

Chlorcalcium und analysirt es, nachdem es trocken geworden, so findet man, dafs es von der Zusammensetzung eines der rohen Oele fast gar nicht abweicht und durchaus nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, weniger Schwefel enthält. Es entwickelt sogar noch etwas Schwefelwasserstoff.

I. 0,216 Grm. des erhaltenen Oels gaben 0,520 Kohlensäure und 0,1945 Wasser.

II. 0,276 Grm. des erhaltenen Oels gaben 0,664 Kohlensäure und 0,252 Wasser.

0,354 Grm. des erhaltenen Oels gaben 0,6405 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen :

	I.	II.
C	65,64	65,57
H	10,00	10,29
S	24,81	24,81
	100,45	100,67.

Die Wirkung des Silberoxyds scheint einzig darin bestanden zu haben, dafs es einen Theil des Oels völlig oxydirt hat, während der Rest ganz gleich zusammengesetzt blieb. Dafs etwas Aehnliches statt hatte, ist wenigstens daraus zu schliefsen, dafs die Wände des Kolbens, in dem man den Versuch vornimmt, mit einem Silberspiegel ganz bedeckt werden, wahrscheinlich durch ein von entstandener Ameisensäure reducirtes Silber. Ameisensäure bildet sich nämlich unter Umständen sehr leicht, wie bei dem später angeführten Versuche mit Aetznatron gezeigt ist.

Platinverbindungen.

Das Oel in seiner weingeistigen Auflösung, giebt mit Platinchlorid leicht Niederschläge; diese aber sind ziemlich verschieden, je nach der Concentration der Flüssigkeiten, je nach der kürzeren oder längeren Einwirkung dieser aufeinander und je nach-

dem man den Niederschlag kochend oder kalt erzeugt. Als krystallinischen Körper habe ich die Verbindung nur einmal in ganz kleinen flimmernden Schüppchen in einer Proberöhre entstehen sehen.

Es ist mir später nicht gelungen, in gröfseren Mengen die richtigen Verhältnisse zu ihrer Hervorbringung zu treffen.

Ich habe drei verschiedene Platinniederschläge dargestellt und untersucht, die aber alle kein krystallinisches Aussehen hatten.

1) Mischt man eine mäfsig concentrirte Lösung des rohen Oels in Weingeist mit einer alkoholischen Platinchloridlösung, so sieht man nach kurzer Zeit einen ziemlich lichtgelben, voluminösen Niederschlag herausfallen; — diese Fällung dauert sehr lange, denn filtrirt man ab, so entsteht nach kurzer Zeit wieder eine Trübung, die sich bald darauf als Niederschlag absondert, nur mit dem Unterschiede, dafs je länger diese Fällung dauert, desto dunkler dieser Niederschlag und zuletzt ganz rothbraun wird. — Die später gebildeten dunkleren Parthien sind reicher an Schwefelplatin, als die ersten; es dürfte aber kaum vollkommen gelingen, durch blofses Abfiltriren sicher den Zeitpunct zu treffen, wo man blofs den ersten Niederschlag, als vielleicht constantere Verbindung, ohne Beimischung des später herausfallenden gewinnt, und ich habe mich das erste Mal begnügt, die Fällung ganz zu Ende kommen zu lassen (was 1—1½ Tage dauert), dann den sämmtlichen Niederschlag abzufiltriren, mit Alkohol abzuwaschen und unter der Luftpumpe zu trocknen. So bereitet stellt er ein rostbraunes, sehr zartes, abfärbendes, geruchloses Pulver dar, das sich weder in Wasser, Weingeist, noch verdünnten Säuren löst, in der Hitze sich zersetzt, indem der organische Theil der Verbindung unter Entwicklung eines scharfen Geruchs sich verflüchtigt, das Pulver dunkler, endlich ganz schwarz

wird, und zuletzt, nachdem der Schwefel abgebrannt, ganz zu reinem Platin verglimmt.

I. 0,169 Grm. gaben nach dem Glühen 0,081 met. Platin.
II. 0,158 „ „ „ „ „ 0,075 „ „
I. 0,5845 „ „ beim Verbrennen mit $PbO + CrO_3$ 0,404 CO_2 und 0,169 HO.
II. 0,552 Grm. gaben beim Verbrennen mit $PbO + CrO_3$ 0,377 CO_2 und 0,157 HO.

0,5055 Grm. gaben beim Glühen mit Aetzkalk 0,132 Chlorsilber und 0,1095 met. Silber.

0,600 Grm. gaben beim Glühen mit Salpeter und kohlens. Baryt 0,761 $BaO + SO_3$.

Dieses beträgt in 100 Theilen :

	Aeq.		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C	48	288	19,20	18,83	18,62
H	44	44	2,90	3,19	3,15
S	16	256	17,04	17,53	„
Pt	7	699,9	46,66	47,48	47,92
Cl	6	213	14,20	13,54	„
		1500,9	100,00	100,00.	

Die Zahlen $C_{48} H_{44}$, S_{16} Pt_7 Cl_6 doppelt genommen, ergiebt sich für die Verbindung folgende Formel :

$5\,[C_{12} H_{11} S_2 + PtS_2] + 3[C_{12} H_{11} Cl_2 + PtCl_2] + 6\,(PtS_2)$.

2) Erhitzt man eine Lösung des Oels in schwachem Weingeist mit einem Ueberschufs einer alkoholischen Platinchloridlösung bis zum Kochen und filtrirt dann schnell ab, so hinterbleibt auf dem Filter ein dunkelrother Niederschlag, während aus der heifsen Flüssigkeit nach kurzem Stehen eine ganz lichtgelbe flockige Verbindung herausfällt. — Keine dieser beiden Verbindungen ist krystallinisch, aus beiden läfst sich mit Alkohol die überschüssige Oel- und Platinlösung herauswaschen, so dafs sie nach dem Trocknen

ganz geruchlose, feine Pulver darstellen. — Die Farbe des ersteren ist ein schönes Rothbraun, die des letzteren ein lichtes, etwas fahles Gelb. Sie sind getrocknet ebenso unlöslich, wie die erste Verbindung und verhalten sich auch beim Erhitzen ziemlich gleich. — Die dunklere Verbindung ergab bei der Analyse Folgendes :

I. 0,236 Grm. gaben beim Glühen 0,123 met. Platin.
II. 0,311 „ „ „ „ 0,162 „ „
I. 0,553 „ „ 0,351 Kohlensäure und 0,151 Wasser.
II. 0,591 „ „ 0,384 „ „ 0,159 „
0,561 „ „ 0,772 schwefelsauren Baryt.

Das Chlor wurde aus dem Verlust berechnet.

In 100 Theilen :

	Aeq.		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C	48	288	17,32	17,31	17,72
H	44	44	2,64	3,03	2,97
S	19	304	18,29	18,87	„
Pt	9	887	53,34	52,11	52,09
Cl	4	140	8,41	8,68	„
		1663	100,00	100,00.	

Die Formel dieser Verbindung ist :

$$3[C_{12}H_{11}S_2+PtS_2]+[C_{12}H_{11}Cl_2+PtCl_2]+2(PtS_2)+3(PtS).$$

3) Bei der Analyse der dritten lichtgelben Verbindung wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,163 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,072 met. Platin.
II. 0,220 „ „ „ „ „ 0,097 „ „
0,577 „ gaben 0,527 Kohlensäure und 0,201 Wasser.
0,314 „ „ 0,464 schwefelsauren Baryt. Der Verlust ist Chlor.

In 100 Theilen :

	Aeq.		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C	48	288	24,94	24,90	„
H	44	44	3,80	3,87	„
S	15	240	20,76	20,26	„
Pt	5	512,8	44,39	44,17	44,08
Cl	2	70	6,11	6,80	„
		1155	100,00	100,00.	

Die Formel dafür, die Zahlen doppelt genommen, lautet:

$$7\,[C_{12}H_{11}S_2 + PtS_2] + [C_{12}H_{11}Cl_2 + PtCl_2] + 2\,(PtS).$$

Es ist klar, keines dieser Salze ist eigentlich ganz rein; der Ueberschufs von Platinsulfür oder Sulfid in jedem derselben mag aber immer als Verunreinigung zu betrachten seyn, so zeigt sich doch ein ganz übereinstimmendes, wenn auch nach der Bereitungsart wechselndes Verhältnifs der, in dieselben eingehenden Schwefel- und Chlorverbindungen der organischen Bestandtheile mit den entsprechenden Platinsalzen. Ich setze zur leichteren Uebersicht die Formeln der drei Verbindungen ohne die überschüssigen Schwefelplatingehalte her:

I. $5[C_{12}H_{11}S_2 + PtS_2] + 3[C_{12}H_{11}Cl_2 + PtCl_2]$

II. $6[C_{12}H_{11}S_2 + PtS_2] + 2[C_{12}H_{11}Cl_2 + PtCl_2]$ *)

III. $7[C_{12}H_{11}S_2 + PtS_2] + 1[C_{12}H_{11}Cl_2 + PtCl_2]$.

Die Entstehungsweise dieser Verbindungen aus dem rohen Oel, nach den Formeln, die ich für dasselbe aufgestellt habe, bedarf wohl keiner weitern Erklärung; zu beweisen wird aber seyn, was mich ferner zu der Annahme der Verbindung $C_{12}H_{11}S_2$ geführt hat, und dafür führe ich die nachfolgenden Versuche an.

Zuvor aber gebe ich noch die unzerlegten Formeln der rohen Oele, ohne welche das Ganze weniger verständlich wäre:

*) Diese Formel doppelt genommen.

I.
In der Kupferblase destillirtes Oel, gleich nach der Bereitung.

		berechnet	gefunden
C_{24}	144	67,2	67,13
H_{22}	22	10,2	10,48
S_3	48	22,4	22,37
	214	100,0	100,00

II.
In der Kupferblase destillirtes Oel von anderer Bereitung, nach einigem Stehen.

		berechnet	gefunden
C_{48}	288	64,8	64,24
H_{44}	44	10,0	9,55
S_7	112	25,2	25,37
	446	100,0	100,00.

III.
Im Glaskolben destillirtes Oel.

		berechnet	gefunden
C_{84}	504	65,2	65,46
H_{77}	77	10,0	9,09
S_{12}	192	24,8	25,43
	773	100,0	100,00

IV.
Abgedunstetes Oel, im Glaskolben destillirt.

		berechnet	gefunden
C_{36}	216	69,0	69,27
H_{33}	33	10,5	10,42
S_4	64	20,4	20,17
	313	100,0	100,00.

Die kleinen Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Zahlen wird man erklärlich finden, wenn man bedenkt, dafs die Oele sämmtlich veränderliche, Schwefelwasserstoff exhalirende Gemenge sind. Die gefundenen Zahlen sind die Mittel aus mehreren untereinander übereinstimmenden Analysen, die ich nur der Kürze wegen nicht alle angeführt habe.

Bereitet man sich durch Eintragen von Bleiglätte in eine kochende Kalilösung ein concentrirtes Gemisch von *Bleioxyd mit Kali* und schüttelt mit diesem, wenn es etwas abgekühlt ist, eine Portion rohes Oel, so dafs ein grofser Ueberschufs des ersteren vorhanden ist, zieht von dem reichlich gebildeten Schwefelblei das Oel wieder ab und giefst es so lange auf ein neues Gemisch, bis sich kein Schwefelblei mehr bildet, so bekommt man zuletzt ein lavendel- oder rosmarinartig, aromatisch riechendes Oel, welches, mit Wasser rectificirt und über Chlorcalcium getrocknet, eine wenig gefärbte, leichte Flüssigkeit darstellt, die bei der Analyse folgendes Resultat giebt:

I. 0,450 Grm. gaben 0,987 Kohlensäure und 0,382 Wasser.
II. 0,347 „ „ 0,770 „ „ 0,295 „
0,3055 „ „ 0,665 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen :

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.	Im Mittel
C_{48}	288	60,52	59,82	60,51	60,16
H_{44}	44	9,24	9,42	9,44	9,43
S_9	144	30,24	29,85	29,85	29,85
	476	100,00	99,09	99,80	99,44.

Ein Product von ganz ähnlicher Zusammensetzung erhält man auch, wenn man blos auf feuchtes *Bleioxydhydrat* rohes Oel giefst und mit diesem durch ohngefähr 14 Tage digerirt. — Das Aeufsere des gewonnenen Oels ist wie das des vorigen, der Geruch aber wenig aromatisch, mehr an das rohe Oel erinnernd.

I. 0,396 Grm. gaben 0,878 Kohlensäure und 0,338 Wasser.
II. 0,363 » » 0,813 » » 0,313 »

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.	Im Mittel
C_{48}	60,52	60,46	61,07	60,76
H_{44}	9,24	9,47	9,57	9,52
S_9	30,24	»	»	29,72 *)
	100,00			100,00.

Ferner liefert ein Oel von gleichem Procentgehalt die Behandlung des rohen Oels mit *schwefliger Säure.* — Leitet man in rohes Oel, dem man ein wenig Wasser zugesetzt hat, lange genug schweflige Säure, so trübt sich dasselbe und beim Stehen scheidet sich am Boden und an den Wänden des Glases ein harziger, mifsfarbiger Körper ab. Wäscht man das Oel dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und zuletzt mit Wasser ab und rectificirt es wie die andern, so erhält man nach dem Entwässern eine Flüssigkeit von ganz ähnlichem Geruch und Aussehen, wie bei der Behandlung mit Kali und Bleioxyd.

*) Aus dem Verlust berechnet.

I. 0,2985 Grm. gaben 0,664 Kohlensäure und 0,255 Wasser.
II. 0,2535 „ „ 0,561 „ „ 0,211 „
0,309 „ „ 0,699 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.	Im Mittel
C_{48}	60,52	60,63	60,35	60,49
H_{44}	9,24	9,48	9,24	9,36
S_9	30,24	31,02	„	31,02
	100,00	101,13		100,87.

Bringt man in eine kleine Retorte *Natronkalk* in kleinen Stücken, stellt diese in ein Oelbad, dessen Temperatur man bis auf 200° steigert und läfst durch ein, durch den Tubus der Retorte gestecktes Trichterrohr, das man an seinem Ende in eine gebogene Spitze ausgezogen hat, tropfenweise das Oel auf den heifsen Natronkalk fallen, indem man das Rohr oben langsam dreht, wodurch seine gekrümmte Spitze einen Zirkel beschreibt und die Berührung der beiden Substanzen möglichst erreicht wird, so destillirt nach einiger Zeit eine kleine Menge eines wenig gefärbten, klaren Oels über, das wieder ganz denselben lavendelartigen aromatischen Geruch besitzt, wie ihn zwei der früheren Oele hatten.

Dieses übergehende Oel ist übrigens seiner Menge nach nur ohngefähr der 10te Theil des zum Versuche verwendeten.

Bei der Operation entwickelt sich Schwefelwasserstoff und auch das erhaltene Destillat bräunt ein wenig ein darüber gehaltenes Bleipapier. Defshalb wurde es mit mäfsig concentrirter Kalilauge geschüttelt, nach mehreren Stunden abgezogen, gewaschen, rectificirt und getrocknet.

0,434 Grm. gaben 0,939 Kohlensäure und 0,397 Wasser.
0,491 „ „ 1,066 schwefelsauren Baryt.
In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
C_{48}	60,52	59,98
H_{44}	9,24	10,13 *)
S_9	30,24	29,77
	100,00	99,88.

Dieser Versuch war ferner einmal in der Art gemacht worden, dafs der Natronkalk sammt dem Oel in einer starken Glasröhre, die an einem Ende knieförmig gebogen und an beiden zugeschmolzen war, durch zwei Tage in einer constanten Temperatur von 130° mittelst eines Luftbades erhalten wurde. Nach dieser Zeit wurde das Oel aus dem gröfseren Schenkel in den kleineren, der durch Eis kalt gehalten wurde, abdestillirt, dieser dann abgesprengt und von dem gewonnenen schwach gelben, unangenehm riechenden Product eine Verbrennung gemacht.

0,391 Grm. gaben 0,871 Kohlensäure und 0,364 Wasser.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
C_{48}	60,52	60,74
H_{44}	9,24	10,33
S_9	30,24	„
	100,00.	

Für alle diese auf so verschiedene Weise gewonnenen Zersetzungsproducte des rohen Oels nun ergiebt sich die Formel : $C_{48}\ H_{44}\ S_9$.

Wenn ich hier im Voraus anführe, dafs sich bei der Operation mit Natronkalk Valeriansäure und Metacetonsäure gebildet hat, was ich nachher sogleich beweisen werde, so ergiebt sich die Erklärung dieser Formel sehr ungezwungen wie folgt :

Legt man dem gereinigten rohen Oel die Formel: $C_{36}\ H_{33}\ S_4$ zu Grunde, wie sie für das, ohne Kochen der Flüssigkeit bei ca. 130° abgedunstete rohe Oel (offenbar das reinste, wie ein

*) Wahrscheinlich noch eine Spur Feuchtigkeit.

vergleichender Blick auf die procentischen Ausdrücke der rohen Oele gleich lehrt), aufgestellt wurde, so zerfällt dieses bei der Behandlung mit Natronkalk in der Hitze in eine Verbindung :

$$\begin{array}{l} C_{16}\ H_{15}\ S_3 \text{ in} \\ \quad H\ \ S, \text{ der zum Theil entweicht und} \\ C_{10}\ H_9 \\ C_6\ H_5 \\ C_4\ H_3 \\ \hline C_{36}\ H_{33}\ S_4 \end{array}$$

den Kohlenwasserstoffen der Valerian-, Metaceton- und Essigsäure, die sich als Säuren beim Natronkalk befinden. Die Verbindung : $C_{16}\ H_{15}\ S_3$ aber braucht nur dreimal genommen zu werden, um als $C_{48}\ H_{45}\ S_9$ — die gefundene Formel zu erscheinen, die nur ein Aequivalent Wasserstoff mehr enthält, ein Unterschied, den bei einer so hohen Formel die Analyse gar nicht nachweist. Ebenso oder ähnlich mufs dann auch der Vorgang bei den Versuchen mit Bleioxyd-Kali, feuchtem Bleioxyd und schwefliger Säure gedacht werden. Das Zerfallen des Oels in diese einzelnen Verbindungen wird sich mit wenig Modificationen wiederholen.

Kann ferner durch Oxydation Valeriansäure aus dem rohen Oel entstehen, so kann auch kein Radical von niedrigerer Zusammensetzung als dem der Valeriansäure angenommen werden und das nächst höhere, mit dem sich alle Erscheinungen genügend erklären lassen, ist nur das mit 12 Aeq. Kohlenstoff, $C_{12}\ H_{11}\ S_2$; die in den Platinsalzen und im rohen Oel angenommene Verbindung enthält das Radical der Capronsäure. — Es widerlegt nichts das Bestehen und Vorkommen solcher Verbindungen in der Natur, besonders da man die verschiedenen Sauerstoffverbindungen so häufig angetroffen hat und es wäre selbst möglich, dafs das im Knoblauch- und Senföl angenommene Schwefelallyl nur eine Schwefelverbindung des Metacetyls sey *). Doch

*) Ich werde weiter unten noch zeigen, dafs sogar der angenommene Kohlenwasserstoff, $C_{12}\ H_{11}$, in den, im Knoblauch- und Senföl erwiesenen, halb so grofsen sich spaltet.

bin ich, bevor nicht noch triftigere Gründe es aufser Zweifel stellen, weit entfernt, dieser auf das Vorliegende gestützten Vermuthung Gewifsheit zuzuerkennen, und neue, wiederholte Versuche mögen darüber entscheiden. — Ich gehe nun zu den Belegen für die Existenz der erwähnten *Säuren* über.

Kocht man den braun gewordenen Rückstand aus der Retorte oder der Röhre *) (von den vorhin angeführten Versuchen) mehrmals mit Wasser aus, zersetzt den Auszug mit verdünnter Schwefelsäure und destillirt, nachdem die dabei immer auftretende Schwefelwasserstoffentwicklung vorüber ist, in einem Kolben ohngefähr zwei Drittel ab, so erhält man ein saures, milchiges Destillat von dem Geruch einer fetten Säure und dem Nebengeruch etwas unzersetzten Oels, welches, mit kohlensaurem Natron gesättigt, ein wenig eingedampft und mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt ein Filtrat liefert, woraus beim Erkalten Krystalle eines weifsen Silbersalzes fallen, während sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Krystallhäute bilden.

Die Menge dieser Silbersalze ist jedoch nicht grofs und bei diesen Versuchen reichte sie gerade nur hin, Atomgewichtsbestimmungen damit zu machen, nachdem sie durch Umkrystallisiren ganz gesondert und gereinigt und dann unter der Luftpumpe getrocknet worden waren.

Das körnige Salz war *metacetonsaures Silberoxyd.* — Beim Erhitzen im Porcellantigel hinterblieb das metallische Silber in der Form des Salzes.

0,256 Grm. gaben 0,152 met. Silber.

In 100 Theilen :

---

*) Auch auf die Weise habe ich dasselbe Resultat erhalten, dafs ich durch eine mit Natronkalk gefüllte, in einem Verbrennungsofen liegende Röhre, die vorsichtig erhitzt wurde, die Dämpfe des Oels leitete.

	gefunden	berechnet
AgO	63,67	64,09
Atomgewicht	182	181.

Das zweite, häutige, am Licht bald schwarz werdende Salz der Valeriansäure schmolz beim Erhitzen und hinterliefs das Silber als einen blättrigen Ueberzug am Boden des Tiegels.

I. 0,154 Grm. gaben 0,079 met. Silber.

II. 0,071 „ » 0,0365 » »

In 100 Theilen :

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
AgO	55,6	55,2	55,5
Atomgewicht	209	210	209.

Merkwürdig genug ist es, dafs sich diese beiden Säuren in jenem destillirtem Wasser, welches man bei der Darstellung des Oels aus der rohen Asa foetida erhält, wiederfinden, und zwar erhielt ich die entsprechenden Silbersalze in gröfserer Menge, als bei dem vorigen Versuche, auf den nur ca. eine Unze Oel verwendet wurde.

Dieses Wasser ist milchig, von sehr starkem Geruch nach Oel, wovon es ziemlich viel aufgelöst enthält und reagirt schwach sauer *). Baryt - und Silbersalze geben keine Niederschläge damit.

Neutralisirt man es mit Kali, bringt es vorsichtig zur Trockne, löst die braun gewordene Masse in Wasser wieder auf, wobei sich ein harziger Rückstand abscheidet und zersetzt die Flüssigkeit mit Schwefelsäure, so erhält man beim Destilliren ein trübes Destillat von ähnlichem, fettsäureartigem Geruch wie die früheren und bedeutend saurer Reaction. — Bindet man, wie vorhin, die Säuren an Silberoxyd, so erhält man wieder zweierlei

*) Das Aqua asae foetidae der Officinen. Vielleicht beruht seine medicinische Wirksamkeit zum Theil auf der Anwesenheit der besprochenen Säuren.

Salze, davon das eine in Häuten und Schuppen, das andere in ziemlich festen Körnern krystallisirt.

Das erstere schwärzt sich bald am Licht, während das andere sich länger unverändert erhält.

I. 0,256 Grm. des ersteren Salzes hinterliefsen 0,131 met. Silber.

II. 0,080 Grm. des ersteren Salzes hinterliefsen 0,041 met. Silber.

0,416 Grm. gaben 0,428 Kohlensäure und 0,159 Wasser.

In 100 Theilen :

		berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_{10}	60	28,70	28,05	»
H_9	9	4,36	4,08	»
O_3	24	11,44	12,91	»
AgO	116	55,50	54,96	55,00
AgO + $\overline{Va}$	209	100,00	100,00.	

Das später krystallisirte körnige Salz gab aus 0,155 Grm. Substanz 0,068 metall. Silber; eine damit gemachte Verbrennung gab 2,59 Wasserstoff. Die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.

In 100 Theilen :

		berechnet	gefunden	
C_6	36	20,05	»	
H_5	5	2,74	2,59	
O_3	24	13,24	»	
AgO	116	63,97	63,57	Atomgew. 182
AgO + $\overline{Mct}$	181	100,00.		

Aufser dem destillirten Wasser enthält auch noch der Rückstand in der Destillirblase oder im Kolben (eine zerkochte, lehmige, unangenehm riechende Masse) die gerade erwähnten Säuren; ich habe sie aber aus dem Natronsalz nicht weiter an Silberoxyd übertragen, sondern liefs mir genügen, sie beim

Zersetzen mit Schwefelsäure an ihrem unverkennbaren Geruch wahrzunehmen.

Dafs auch in diesen Fällen die Säuren nur von der Zersetzung des Oels herrühren und nicht etwa auf Kosten des Harzes oder des Gummis gebildet werden, welches die Asa foetida enthält, davon habe ich mich gleichfalls durch Versuche überzeugt.

Das *Harz*, welches die Asa fötida enthält (dessen ich schon im Anfang dieses Aufsatzes Erwähnung that), ist so dargestellt, wie es dort beschrieben, schmutzigweifs, wird an der Luft bald rosenroth und ist wahrscheinlich die Ursache, dafs auch die rohe Asa foetida diese Eigenschaft beim Liegen an der Luft annimmt.

In concentrirter Schwefelsäure ist es mit grüner Farbe löslich, Wasser scheidet es aus dieser Lösung in rosenrothen Flocken wieder aus. In einer Retorte für sich destillirt verliert es zuerst das ihm anhängende Wasser und etwas Oel vom Geruch der Asa fötida. — Dabei schäumt es stark und entwickelt Schwefelwasserstoff. Ist alles Wasser übergegangen, so hört das Schäumen auf, es wird tiefbraun und siedet ruhig.

Die nun überdestillirenden Oele sind partienweise grün, blau, violett, roth, von mehr oder minder aromatischem Geruch, färben verdünnte Kalilauge, mit der man sie abwäscht, gelb, und trüben sie. Am auffallendsten verhält sich in dieser Beziehung die violette Fraction, die an die Kalilauge ein Oel abgiebt, welches diese an der Luft intensiv roth färbt.

Die tingirende Kraft einer solchen rothen Lauge ist aufserordentlich grofs; in der gröfsten Verdünnung noch ist die Flüssigkeit rosenroth.

(Es ist sehr möglich, dafs diese Farbenreaction in einer Beziehung zu dem Rothwerden des rohen Asafötidaharzes an der Luft steht, ich habe aber nach dieser Seite hin keine weiteren Untersuchungen gemacht).

Zersetzt man diese Kaliflüssigkeiten, mit denen man die

Oele gewaschen hat, mit Schwefelsäure und destillirt, so geht neben dem entweichenden Schwefelwasserstoff eine milchige saure Flüssigkeit und Tropfen eines Oels über, was schwerer als Wasser ist. — Versucht man, aus dieser sauren Flüssigkeit, nachdem man sie mit kohlensaurem Natron gesättigt hat, Silbersalze darzustellen, so gelingt diefs durchaus nicht. Fast das ganze zugesetzte salpetersaure Silberoxyd wird augenblicklich reducirt. Auch aus Quecksilberoxyd wird Quecksilber ausgeschieden und durch Behandlung mit Barytwasser erhält man ebensowenig eine Verbindung mit Valeriansäure oder Metacetonsäure.

Es hat sich aufser Ameisensäure und Spuren von Essigsäure (die man an AgO gebunden, beim Abdampfen der von dem reducirten Silber getrennten Flüssigkeit wahrnimmt) keine dieser Säuren gebildet.

Das *Gummi* der Asa fötida. Diese weifse, nach dem Trocknen graue, hornige Masse giebt bei der trocknen Destillation aufser Ameisensäure und wenig Essigsäure gleichfalls keine Spur von $\overline{Va}$ oder $\overline{Met}$. Die ersteren beiden Säuren sind in einem trüben Wasser aufgelöst, das mit einem braunen Theer übergeht, während sich viel Schwefelwasserstoff entwickelt, der seine Entstehung wahrscheinlich grofsentheils dem der Asa foetida immer beigemengten Gyps verdankt, der sich zu Schwefelcalcium und dieses weiter mit den Säuren in ein Kalksalz und in Schwefelwasserstoff zerlegt.

Ameisensäure und etwas Essigsäure ohne die geringste Menge von $\overline{Va}$ oder $\overline{Met}$ erhielt ich endlich auch beim Behandeln des rohen Oels mit *Aetznatron*.

Setzt man in einer Retorte das Oel der Einwirkung von Aetznatron bei einer Temperatur von 120° aus, so quillt das Natron mit dem Oel nach und nach zu einer dicken, festen, grünlich braunen Masse auf.

Es entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff und es destillirt eine kleine Menge unzersetztes Oel über.

Löst man nach etwa 1½ Stunden, während welchen die Reaction im Gange war, die Masse in Wasser auf, so erhält man auf der braunen Auflösung derselben ein abgeschiedenes Oel oben schwimmend, von dem mehrerwähnten eigenthümlichen lavendelartigen Geruch und dem nach dem Reinigen und Entwässern über Chlorcalcium schwachgefärbten, dünnflüssigen Aussehen.

Die braune Natronlösung mit Schwefelsäure sauer gemacht und abdestillirt liefert wieder eine trübe Flüssigkeit, die Quecksilberoxyd reducirt, mit kohlensaurem Natron gesättigt und mit salpetersaurer Silberlösung versetzt, das Silber metallisch ausscheidet und nur beim Verdampfen unter der Luftpumpe neben einer Menge reducirten Silbers spärliche Krystalle von $AgO + \frac{1}{2}\overline{A}$ liefert.

Das nebstbei erhaltene Oel aber ist um die Hälfte Schwefel ärmer, als das angewandte. — Es giebt die Formel: $C_{36} H_{33} S_2$.

I. 0,279 Grm. gaben 0,786 Kohlensäure und 0,288 Wasser.

II. 0,402 „ „ 1,132 „ „ 0,407 „

0,314 „ „ 0,266 schwefels. Baryt.

In 100 Theilen:

			gefunden		
		berechnet	I.	II.	Im Mittel
C_{36}	216	76,8	76,81	76,97	76,89
H_{33}	33	11,7	11,48	11,24	11,36
S_2	32	11,5	11,62	„	11,62
	281	100,0	99,91		99,87.

Gewifs war in diesem Falle der Bildung von Ameisensäure die Entstehung von $\overline{Met}$ und $\overline{A}$ vorausgegangen.

Nimmt man wieder die Formel des rohen Oels =

$C_{36} H_{33} S_4$ und zieht davon

$C_{18} H_{16} S_1$, das ist die Hälfte der erhaltenen schwefelärm., ferner $H_2 S_2$, der entweicht,

und S,

der mit dem NaO Schwefelnatrium bildet, ab, so behält man

C_{18} H_{15} übrig, d. i. das 3fache von C_6 H_5, dem Radical der Metacetonsäure, aus der sehr leicht alle tieferen Säureglieder entstanden gedacht werden können, wenn das oxydirende Mittel energischer wirkt, wie das hier bei reinem Natron im Vergleich zu dem früher angewandten Natronkalk der Fall war.

Es scheint mir hier der Ort zu seyn, auch noch die Oxydationsproducte des Oels durch Salpetersäure und Chromsäure zu beschreiben, da sie mit dem eben abgehandelten ganz im Zusammenhange stehen.

Die Einwirkung *concentrirter Salpetersäure* auf das rohe Oel ist äufserst heftig und kann ohne die gehörige Vorsicht bis zur Entzündung gehen. Am zweckmäfsigsten für diesen Versuch construirt man den Apparat so, dafs man eine geräumige, mit dem Halse nach aufwärts gestellte Retorte nimmt, in deren Hals man ein langes Glasrohr einpafst und durch einige Klammern befestigt, durch welches man mittelst eines gebogenen Trichters reine, rauchende Salpetersäure auf das in der Retorte befindliche Oel fliefsen läfst. Der Säurezusatz, anfangs nur tropfenweise und in gröfseren Zeiträumen, kann gegen das Ende des Versuchs zu gröfseren Mengen gesteigert werden und dauert überhaupt so lange, als noch Säure desoxydirt wird.

Zuletzt wird die Einwirkung noch durch Kochen unterstützt und man erhält dann bei gut geleitetem Verfahren eine orangegelbe Flüssigkeit, die sich beim Erkalten etwas trübt und beim Verdünnen mit Wasser Flocken eines ausgeschiedenen Harzes fallen läfst. — Diese verdünnte, stark salpetersaure Flüssigkeit wird nun mit Wasser lange destillirt, um die flüchtigen Säuren möglichst vollständig überzureifsen. Das Destillat besitzt jenen moschusähnlichen Geruch, den man sehr oft beim Verharzen ätherischer Oele durch Salpetersäure wahrnimmt. Es wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, etwas eingedampft und mittelst $AgO + NO_5$ zersetzt.

Aus der heifsen Flüssigkeit fallen Krystalle zweier Salze,

die man durch häufige Krystallisation ziemlich mühsam trennen mufs. Nach dieser Trennung erscheint das eine in sternförmig gruppirten, gröfseren und kleineren Krystallgruppen, das andere in grofsen, schönen dendritischen Krystallflocken. Es erwies sich das erstere als *essigsaures*, das letztere als *metaceton-essigsaures* Silberoxyd.

1) 0,226 Grm. des *ersten* Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,145 met. Silber.

0,301 Grm. des *ersten* Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,194 met. Silber.

0,551 Grm. des *ersten* Salzes gaben 0,286 CO_2 und 0,100 HO.

In 100 Theilen :

		berechnet	gefunden	
C_4	24	14,25	14,15	
H_3	3	1,80	2,01	
O_3	24	14,49	14,96	
AgO	116	69,46	68,88	Atomgew. 168
AgO + $\overline{A}$	167	100,00	100,00.	

2) I. 0,108 Grm. des *zweiten* Salzes hinterliefsen 0,067 met. Silber.

II. 0,111 Grm. des *zweiten* Salzes hinterliefsen 0,069 met. Silber.

0,434 Grm. des *zweiten* Salzes gaben 0,269 CO_2 und 0,085 HO.

In 100 Theilen :

			gefunden		
		berechnet	I.	II.	
C_5	30	17,39	16,90	„	
H_4	4	2,28	2,17	„	
O_3	24	13,75	14,18	„	
AgO	116	66,58	66,75	66,57	Atomgew. 174
AgO+$\overline{\text{Met}}\overline{\text{A}}$	174	100,00	100,00.		

Keines der eben beschriebenen Salze schmolz beim Erhitzen, beide glimmten ab und hinterliefsen ein Silbergerippe in der Form der früheren Krystalle.

Untersucht man den Rückstand von der Destillation, bei der man im Destillat die Essigsäure und Metaceton-essigsäure erhalten hatte, so findet man, dafs er noch *Oxalsäure* enthält. Man braucht diese dunkelgelbe Flüssigkeit nur bis zur Syrupdicke einzudampfen (wobei der gröfste Theil der noch darin befindlichen überschüssigen Salpetersäure fortgeht), und man erhält nach einiger Zeit ansehnlich grofse, farblose, sehr sauer schmeckende Krystalle, die sich in Wasser lösen und eine Gypslösung sogleich fällen. Diese Eigenschaft, den schwefelsauren Kalk zu zersetzen, zusammengehalten mit der Art des Verflüchtigens der Krystalle auf einem erhizten Platinblech, erweisen sie ganz überzeugend als Oxalsäure *).

Die Oxydation des Oels durch *Chromsäure* gelingt am besten, wenn man in einem grofsen Kolben eine frisch bereitete Chromsäure nur soweit mit Wasser übergiefst, dafs ein flüssiger, halbgelöster Brei daraus entsteht; diesen Kolben bringt man in Verbindung mit einem langen Kühlapparat und läfst durch den Kork des Kolbens ein in eine Spitze ausgezogenes Trichterrohr etwa 3 Zoll tief in denselben reichen. Durch dieses Rohr (dessen Trichtermündung mit einem Kork verschliefsbar ist) läfst man langsam das Oel auf die Säure tropfen und wartet nach jeder hinzugethanen Menge die nur im Anfang etwas stürmische Einwirkung ab. — Die Masse steigt und erhitzt sich, aber bei einiger Vorsicht läuft der Versuch ganz ohne Störung ab. Zuerst entweicht mit ein wenig sehr saurem, nach Essigsäure riechendem Wasser etwas Oel, was sich der Einwirkung entzogen

*) Ich beabsichtige, in Kurzem auch die Oxydationsproducte des Senföls, die mit denen des Knoblauchöls wahrscheinlich identisch seyn werden, zu untersuchen.

hat; sodann nimmt man durch den Geruch schweflige Säure wahr und wenn die heftigste Reaction vorüber ist, läfst sich durch Bleipapier auch HS nachweisen.

Sobald die Chromsäure völlig reducirt ist und keine Dämpfe mehr entweichen (die man zweckmäfsig in etwas vorgelegtes Wasser leitet), wird in den Kolben Wasser gethan und diese Auflösung erhitzt.

In eine neue Vorlage geht dann mit einem etwas aromatisch riechenden sauren Wasser noch ein wenig unzersetztes Oel über. Das Wasser wird wie früher mit kohlensaurem Natron gesättigt, eingedampft und mit $AgO + NO_5$ heifs zersetzt. Ein kleiner Theil des zugesetzten salpetersauren Silberoxyds wird dabei reducirt ($\overline{Fo?}$), aber aus der filtrirten heifsen Lösung krystallisirt sehr bald wieder metaceton-essigsaures Silberoxyd in der bekannten dendritischen Form, wie es schon bei der Oxydation mit NO_5 erhalten wurde. Essigsaures Salz wurde dabei nicht erhalten.

Eine einfache Atomgewichtsbestimmung reichte hin, um allen Zweifel über die Identität dieses Salzes mit metaceton-essigsaurem zu heben.

0,231 Grm. gaben nach dem Glühen 0,143 met. Silber.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
AgO	66,58	66,3
Atomgewicht	174	174.

So ist denn von der Oxalsäure an bis hinauf zur Metacetonsäure und mit Auslassung der Buttersäure *) bis zur Valeriansäure durch Oxydation eine Reihe von Säuren constatirt, denen im rohen Oel offenbar ein entsprechendes, Fettsäure bildendes

*) Es ist nicht unmöglich, dafs auch Buttersäure entstanden ist, — vielleicht aber entging sie der Entdeckung durch ihre allzu kleine Menge, oder dadurch, dafs sie in nächst niedere Säuren zerfiel.

Radical zu Grunde liegen mufs. — Wie erwähnt, habe ich als solchen den Kohlenwasserstoff $C_{12} H_{11}$ angenommen. Ob man ihn als den, der Capronsäure zukommenden betrachten, oder ihn als isomer und nur von doppeltem Aequivalent mit dem Metacetyl oder Allyl gelten lassen soll *), ist noch nicht leicht zu entscheiden, besonders da man die Schwefelverbindungen der Kohlenwasserstoffe der fetten Säuren noch nicht dargestellt und studirt hat und somit jeder Vergleich mit ähnlichen Verbindungen unmöglich ist.

Es sey dahin gestellt, ob man die Gründe dafür, den angeführten Thatsachen entnommen, als genügend anerkennen will; ein interessantes Factum bleibt mir dann nur noch übrig anzuführen: es ist das, dafs sich unter gewissen Verhältnissen der angenommene Kohlenwasserstoff $C_{12} H_{11}$ wirklich spaltet und in zwei Quecksilberverbindungen als $C_6 H_5$ auftritt, — dafs ferner diese Quecksilberverbindungen mit Schwefelcyankalium die Schwefelcyanverbindung des Radicals $C_6 H_5$, Senföl, liefern, — eine Verbindung, die *weder aus dem Platinsalz*, noch *aus dem rohen Oel* erzeugt werden kann.

Quecksilberverbindungen.

Concentrirte alkoholische Lösungen von Asafötidaöl und Quecksilberchlorid geben sogleich einen reichlichen, weifsen, flockigen Niederschlag. Filtrirt man diesen nicht sogleich ab, so wird er durch später herausfallendes Schwefelquecksilber etwas grau. Bringt man die beiden Lösungen von Oel und Sublimat heifs zusammen, so sondert sich der Niederschlag viel schneller, ist aber meistens nicht rein weifs. — Die Flüssigkeit erhält augenblicklich einen widerlichen Knoblauchgeruch und reagirt sehr sauer.

An den Rändern des Glases, am Stiele und der Oeffnung des Trichters, durch den man filtrirt, bildet sich durch Verdampfen des Weingeists eine dunkelviolette, theerartige Substanz,

*) Letzteres könnte nur der Fall seyn, wenn seine Formel: $C_{11} H_{10}$ wäre. (d. R.)

ganz von der Beschaffenheit jener durch Salzsäure oder Chlor erzeugten schmierigen Masse.

Sie rührt auch in diesem Falle nur von der Einwirkung entstandener Salzsäure auf die Oellösung her.

Bereitet man sich von dem erwähnten Niederschlage, zu dessen Erzeugung man durch einige Uebung die rechten Verhältnisse bald treffen lernt, eine gehörige Menge und kocht diesen neuerdings mit concentrirtem Weingeist aus, so fällt aus der erkaltenden Flüssigkeit ein Salz in mikroscopischen Krystallen heraus, welches mit kaltem Weingeist abgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet, schön weifs, sehr leicht und seideglänzend erscheint. — Die Ausbeute von diesem Salz ist aber ungemein gering; der allergröfste Theil des ursprünglichen Niederschlags bleibt ungelöst zurück, mit 3—4maligem Auskochen ist er an löslichem Salz erschöpft. — Durch Zusatz von Wasser läfst er sich nicht vermehren; es trübt sich bei solchem Zusatz die Flüssgkeit milchig von ausgeschiedenem Oel, ein Niederschlag fällt auch beim längsten Stehen nicht heraus. — Diese geringe Ausbeute macht die Darstellung dieses Salzes sehr mühsam und zeitraubend; oft ist es nach dem ersten Herausfallen noch nicht rein weifs und mufs dann neuerdings durch Auflösen gereinigt werden.

Einmal getrocknet ist es in Weingeist sehr schwer wieder löslich, ganz unlöslich in Wasser, in geringer Menge löslich in Salpetersäure. Ein Tropfen Salzsäure zur Salpetersäure gesetzt macht es augenblicklich verschwinden. Es enthält Quecksilber und Chlor im Verhältnifs des Quecksilberchlorids, — mit Kalilösung übergossen wird es gelb. Beim Erhitzen bräunt es sich, entwickelt einen stechenden Knoblauchgeruch, wird weiterhin schwarz, der Schwefel brennt mit blauer Flamme ab und zuletzt verflüchtigt sich alles spurlos.

Die Analyse wurde unter den Vorsichtsmafsregeln ausgeführt, die auch Wertheim in seiner Arbeit über das Knoblauchöl empfiehlt.

I. 0,639 Grm. dieses Salzes gaben bei der Verbrennung 0,329 CO_2 und 0,138 HO.

I. 0,639 Grm. dieses Salzes gaben nebstbei 0,391 metall. Quecksilber.

II. 0,543 Grm. dieses Salzes gaben bei der Verbrennung 0,276 CO_2 und 0,123 HO.

II. 0,543 Grm. dieses Salzes gaben nebstbei 0,333 metall. Quecksilber.

III. 0,257 Grm. dieses Salzes gaben, mit Aetzkalk geglüht, beim Auflösen in Salpetersäure und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd 0,112 Chlorsilber und 0,157 metall. Quecksilber.

Der Schwefel wurde aus dem Verluste bestimmt.

In 100 Theilen :

			gefunden		
		berechnet	I.	II.	III.
C_{24}	144	14,65	14,03	14,10	„
H_{20}	20	2,13	2,39	2,54	„
Cl_3	106,5	10,83	10,93	„	„
Hg_6	600	61,05	61,19	62,34	61,08
S_7	112	11,39	11,46	„	„
	982,5	100,00	100,00.		

Diese Zusammensetzung führt zu der Formel :

$$[C_{12}\ H_{10}\ S_2 + 5\ Hg\ S] + [C_{12}\ H_{10}\ Cl_2 + Hg\ Cl] = 2\ [C_6\ H_5\ S + 2\tfrac{1}{2}\ Hg\ S] + [C_6\ H_5\ Cl + \tfrac{1}{2}\ Hg\ Cl].$$

Die neben der Entstehung dieses Salzes ungelöst bleibende Verbindung ist, nachdem sie ganz ausgezogen und getrocknet ist, ein graulichweifses, sehr zartes, abschmutzendes Pulver, ohne Geruch und Geschmack. Auf Wasser schwimmt es und benetzt sich schwer; Salpetersäure hinterläfst beim Kochen einen weifsen, anscheinend krystallinischen Körper, der sich aber bei Zusatz von etwas Salzsäure sofort auflöst. In der Hitze verhält es sich ganz wie das erste. Mit Kalilösung zusammengebracht

wird die Verbindung sogleich schwarz, zum Beweise, dafs sie Quecksilberchlorür enthält. — Man erhält leicht ansehnliche Mengen dieser Verbindung und sie hat mir daher später zu der im Folgenden mitzutheilenden Reaction mit Schwefelcyankalium gedient, bei der sie sich ganz so verhält, wie das aus Weingeist krystallisirte Salz, obgleich ihr Gehalt an Hg, Cl und S im Vergleich um vieles gröfser ist.

I. 0,927 Grm. gaben 0,057 Kohlensäure und 0,059 Wasser.
II. 0,648 „ „ 0,042 „ „ „ „
III. 0,441 „ „ 0,036 „ „ 0,029 „
I. 0,234 „ „ 0,179 metall. Quecksilber, dann 0,068 Chlorsilber und 0,032 durch Verbrennen der Filterasche erhaltenes metall. Silber.
II. 0,291 Grm. gaben 0,220 metall. Quecksilber, 0,093 Chlorsilber und 0,034 durch Verbrennen der Filterasche erhaltenes metall. Silber.
III. 0,678 Grm. gaben 0,518 metall. Quecksilber.
III. 0,698 „ „ 0,300 Chlorsilber und 0,007 metall. Silber.
Der Schwefel ist aus dem Verlust bestimmt.

			gefunden		
		berechnet	I.	II.	III.
C_{12}	72	2,52	1,72	1,77	2,22
H_{10}	10	0,39	0,43	„	0,67
Cl_8	284	9,95	10,68	10,65	10,88
Hg_{22}	2200	77,05	76,49	75,60	76,40
S_{18}	288	10,09	10,04	„	„
	2854	100,00	100,00.		

Entsprechend der Formel :

$$[C_{12}\ H_{10}\ S_8 + 2\ HgS] + 4\ (Hg_2\ Cl) + 4\ (Hg_3\ S_2\ Cl) = [C_6\ H_5\ S_4 + HgS] + 2\ (Hg_2\ Cl) + 2\ (Hg_3\ S_2\ Cl).$$

In diesen beiden Verbindungen existirt das Radical $C_6\ H_5$, wie ich schon erwähnt habe, höchst wahrscheinlich durch Spaltung von $C_{12}\ H_{10} + H$ entstanden, und zwar in dem löslichen

Salz als einfache Chlor- und Schweflungsstufe, verbunden mit den analogen Verbindungen des Schwefels und Chlors mit Quecksilber, in dem unlöslichen als Vierfach-Schwefelallyl mit Schwefelquecksilber, überdiefs noch die ganze Menge der nebenbei gebildeten unlöslichen Quecksilberverbindungen in der Form von Calomel (durch die Reaction mit Kali unzweifelhaft bewiesen) und dem Doppelsalz des Schwefels und Chlors mit Quecksilber (= $Hg_3 S_2 Cl$) enthaltend. Vielleicht ist es diese letztere Doppelverbindung, die beim Erwärmen mit Salpetersäure als weifses, unlösliches Pulver zurückbleibt.

Die hohe Schweflungsstufe des Allyls, $All S_4$, fand ich mich bemüssigt anzunehmen, da auch Wertheim mit grofsen Wahrscheinlichkeitsgründen eine solche supponirt.

Beide Verbindungen des Quecksilbers mit dem Asafötidaöl sind unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure entstanden, wozu das Quecksilberchlorid einen Theil seines Chlors liefern mufste, während es selbst theilweise zu Chlorür desoxydirt wurde. Die Flüssigkeit reagirt stark sauer und es befindet sich darin jener, bei directer Behandlung mit H Cl und Cl erhaltene, violette, schmierige Körper aufgelöst, der die Darstellung der Salze ziemlich erschwert; für die an das Radical des Oels tretenden Aequivalente Chlor werden entsprechende Schwefelmengen frei, die an Quecksilber treten, welches sich dann seinerseits als Schwefelquecksilber weiter verbindet.

Aus dem rohen Asafötidaöl eine Schwefelcyanverbindung darzustellen, ist mir durchaus nicht gelungen.

Ich habe das Oel in einer langen Röhre, die oben kalt gehalten wurde, so dafs nichts sich verflüchtigen konnte, Tage lang der Einwirkung von Schwefelcyankalium bei erhöhter Temperatur (160—200°) ausgesetzt, ohne dafs sich eine Spur Senföl gebildet hätte. Das Oel war nach der Operation kaum verändert.

Die Platinsalze geben unter keinen Umständen eine solche Verbindung. Hingegen braucht man blofs eine oder die andere der Quecksilberverbindungen mit Schwefelcyankalium zusammenzureiben, so wird man sogleich durch den auffallenden, zu Thränen reizenden Senfgeruch überrascht. Das Gemenge wird schwarz; in eine kleine Retorte gebracht sintert es beim Erhitzen zusammen und schmilzt zuletzt, während ein wasserklares Oel vom durchdringendsten Senfgeruch überdestillirt.

Es verhalten sich hier diese Quecksilberverbindungen wie die von Wertheim aus dem Knoblauchöl dargestellte; nur standen mir von der löslichen Verbindung so kleine Mengen zu Gebote, dafs ich damit blofs den Versuch der Entstehung des Senföls überhaupt ausführen konnte, während aus einer gröfsern Portion des unlöslichen Salzes, die ich noch übrig hatte, wenigstens so viel darzustellen möglich war, um die nöthigen characteristischen Reactionen zu machen.

Die 15—20 Tropfen, die erhalten worden waren (die unlösliche Quecksilberverbindung enthält ja sehr wenig von dem Körper $C_6 H_5$) wurden mit starkem Ammoniak übergossen und nach einigem Schütteln und Stehen die Flüssigkeit langsam verdunstet.

In der zurückbleibenden gelbgefärbten Lauge waren in Kurzem (besonders unter Mikroscop) zerstreute Gruppen von den langen prismatischen Krystallen wahrzunehmen, die dem Senfölammoniak eigenthümlich sind. Dafs nicht das Ganze zu einem Krystallmagma erstarrte, mag darin begründet seyn, dafs dem erhaltenen Senföl noch einige Tropfen unveränderten Schwefelallyls beigemischt waren *). Das Ganze löste sich in Wasser mit Leichtigkeit wieder auf, frisch gefälltes Chlorsilber wurde sehr schnell

*) Der dabei stattfindende Procefs ist von Wertheim in seinem Aufsatze: „Ueber den Zusammenhang zwischen Senföl und Knoblauchöl", diese Annal. Bd. 55, S. 303, erklärt.

von der Lösung aufgenommen und Eisenchlorid bewirkte in derselben Lösung die entschiedenste Schwefelcyanreaction.

Es bleibt mithin kein Zweifel, dafs das fragliche Oel wirklich Senföl gewesen sey.

Die Schlüsse nun, zu denen alle diese so weit erläuterten Thatsachen meiner Ansicht nach berechtigen, habe ich in Vorangehendem gezogen; zu leichterer Uebersicht will ich noch einmal das Resultat der Arbeit, durch die gefundenen Formeln ausgedrückt, wiedergeben:

Rohe Oele		Oxydationsproducte derselben	
$C_{24}H_{22}S_3$	$C_{12}H_{11}S_2$	$C_{10}H_9O_3$	$= \overline{Va}$
	$C_{12}H_{11}S$	$C_6H_5O_3$	$= \overline{Met}$
$C_{48}H_{44}S_7$	$3(C_{12}H_{11}S_2)$	$C_5H_4O_3$	$= \overline{Met\,A}$
	$C_{12}H_{11}S$	$C_4H_3O_3$	$= \overline{A}$
$C_{34}H_{77}S_{12}$	$5(C_{12}H_{11}S_2)$	C_2HO_3	$= \overline{Fo}$
	$2(C_{12}H_{11}S)$	C_2O_3	$= \overline{O}$
$C_{36}H_{33}S_4$	$C_{12}H_{11}S_2$		
	$2(C_{12}H_{11}S)$.		

Dabei entstehende neue Verbindungen

$$C_{48}H_{44}S_9 \left\{ 3\,(C_{16}H_{15}S_3) \right.$$

$$C_{36}H_{33}S_2 \left\{ \begin{matrix} C_{12}H_{11} \\ C_{12}H_{11} \\ C_{12}H_{11} \end{matrix} \right\} S_2.$$

Platinverbindungen

$$5\,[C_{12}H_{11}S_2 + PtS_2] + 3\,[C_{12}H_{11}Cl_2 + PtCl_2]$$
$$6\,[C_{12}H_{11}S_2 + PtS_2] + 2\,[C_{12}H_{11}Cl_2 + PtCl_2]$$
$$7\,[C_{12}H_{11}S_2 + PtS_2] + \quad [C_{12}H_{11}Cl_2 + PtCl_2].$$

Quecksilberverbindungen.

$$[C_{12}H_{10}S_2 + 5\,HgS] + [C_{12}H_{10}Cl_2 + \quad HgCl] =$$
$$2\,[C_6H_5S + 2\tfrac{1}{2}\,HgS] + [C_6H_5Cl + \tfrac{1}{2}\,HgCl]$$
$$[C_{12}H_{10}S_6 + 2\,HgS] + [4\,(Hg_2Cl) + 4\,(Hg_3S_2Cl)] =$$
$$[C_6H_5S_4 + \quad HgS] + [2\,(Hg_2Cl) + 2\,(Hg_3S_2Cl)].$$

Die Pflanze, von der die Asa foetida gewonnen wird, ist eine Umbellifere. Die sich mit Leichtigkeit aus der Asa foetida

erzeugende Valeriansäure ist in pflanzenphysiologischer Beziehung darum noch von Interesse, weil diese Säure, oder Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung bereits in den meisten Pflanzen dieser Familie gefunden wurde und es schon ziemlich sicher steht, dafs sie das Hauptcharacteristicon derselben bilden.

So ist in der Wurzel der Angelica die Gegenwart der Angelicasäure $= C_{10} H_7 O_3 + aq.$ und der Valeriansäure nachgewiesen worden. In der Atamantha oreoselinum wurde das Atamanthin aufgefunden, das eine gepaarte Verbindung von Valeriansäure und Oreoselon ist.

Atamanthin $= C_{24} H_{15} O_7 = \underbrace{C_{14} H_5 O_3}_{\text{Oreoselon.}} + \underbrace{C_{10} H_9 O_3}_{\text{Valeriansäure.}} + aq.$

Das Peucedanin im Peucedanum oreoselin. ist :

$$= \underbrace{C_{14} H_5 O_3}_{\text{Oreoselon.}} + \underbrace{C_{10} H_7 O_3}_{\text{Angelicasäure.}}$$

In dem Samen von Cuminum Cyminum ist ein sauerstoffreies Oel gefunden worden, dessen Formel : $C_{20} H_{14}$, oder $2 (C_{10} H_7)$ ist; ferner ein sauerstoffhaltiges $= 2 (C_{10} H_6 O)$; dieselbe Zusammensetzung besitzen die krystallisirten sauerstoffhaltigen Bestandtheile des ätherischen Fenchel- und Anissamenöls.

Gewifs würden sich, stände uns die ganze Pflanze der Ferula asafoetida zu Gebote, noch aufser dem ätherischen Oel ähnliche, interessante Analogien herausstellen.

Ich schliefse diesen Aufsatz, indem ich mich der angenehmen Pflicht entledige, den Herren Professoren Redtenbacher und Rochleder meinen wärmsten Dank für die gütige Anleitung und Aufmerksamkeit darzubringen, mit der sie meine Arbeit unterstützten.

Ueber die Einwirkung von Kali auf Kaffeegerbsäure; von *Gustav Liebich.*

Die Einwirkung von Kali auf Kaffeegerbsäure, welche, obwohl sie einen Theil der Kenntnifs dieser Säure ausmacht, bis jetzt noch nicht studirt worden war, wählte ich mir auf Veranlassung Hrn. Prof. Rochleder's zum Gegenstande meiner Arbeit, deren Resultat ich hiermit übergebe.

Ich stellte mir zu diesem Behufe zuvor reine Kaffeegerbsäure, und zwar auf folgende Art dar. Der durch Kochen erhaltene alkoholische Auszug von Kaffeebohnen wurde mit einer ebenfalls alkoholischen Bleizuckerlösung gefällt. Der erhaltene Niederschlag gut gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt lieferte mir die Kaffeegerbsäure, welche ich nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs durch wiederholte Behandlung mit starkem Alkohol von jeder fremden Beimengung befreite.

Diese durch rasches Eindampfen ziemlich concentrirte Säure wurde nun mit reinem Kali bis zur deutlichen alkalischen Reaction versetzt und 8 Tage bei Luftzutritt stehen gelassen.

Die Flüssigkeit, welche gleich nach der Neutralisation mit Kali sich braun färbte, war nach diesem Zeitraum noch dunkler und undurchsichtig geworden.

Das aus einem Theile dieser Säure nach vorhergegangener Neutralisation mit Essigsäure durch Fällung mit Bleizucker erhaltene Bleisalz wurde sorgfältig gewaschen und getrocknet zur Analyse verwendet.

Und zwar gaben :

0,489	Grm. Substanz	0,5095	Kohlensäure u.	0,084	Wasser.
0,495	„ „	0,520	„ „	0,096	„
0,428	„ „	0;451	„ „	0,085	„

Ferner gaben :

0,3205 Grm. Substanz 0,1645 Bleioxyd.

0,405 Grm. Substanz 0,208 Bleioxyd.
0,512 „ „ 0,261 „

Die hieraus berechnete Formel :

			I.	II.	III.
C_{72}	5400,0	28,4	28,42	28,64	28,73
H_{32}	400,0	2,1	1,90	2,14	2,20
O_{34}	3400,0	17,9	18,36	17,87	18,09
7 PbO	9761,5	51,4	51,32	51,35	50,98,

deren einfachster Ausdruck :

$$4\,(C_{12}\,H_5\,O_6,\,PbO) + 2\,C_{12}\,H_6\,O_5,\,3\,PbO.$$

Diese Formel zeigt, dafs die Einwirkung von Sauerstoff bei Gegenwart von Kali auf die Kaffeegerbsäure noch nicht vollendet war. Die Veränderung dieser hatte zwar das eine Stadium überschritten, ohne jedoch das zweite erreicht zu haben.

Es wurde daher aus dem andern Theile der Flüssigkeit, welche inzwischen weitere 8 Tage der Einwirkung der Luft ausgesetzt war, das Bleisalz dargestellt. Schon die Farbe dieses Salzes, welche bei der ersten Abscheidung lichtbraun, diesesmal beinahe schwarzbraun war, bewies mir deutlich, dafs diesesmal die Oxydation weiter gegangen war, wie sich auch aus den Verbrennungen, welche, da dieses Bleisalz ungemein schwer verbrennt, theils mit chromsaurem Bleioxyd, theils mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome gemacht wurden, herausstellt.

0,660 Grm. Substanz gaben 0,521 CO_2 und 0,095 Aq.
0,736 „ „ „ 0,547 „ „ 0,099 „
0,641 „ „ „ 0,498 „ „ 0,084 „

Ferner :

0,405 gaben 0,244 PbO
0,350 „ 0,211 „
0,367 „ 0,222 „

Aus diesen Analysen ergeben sich nun folgende Verhältnisse :

			I.	II.	III.
C_{72}	5400,0	21,3	21,51	21,27	21,21
H_{24}	300,0	1,2	1,60	1,48	1,45
O_{42}	4200,0	16,7	16,64	16,97	16,86
11 PbO	15339,5	60,8	60,24	60,28	60,49.

Der einfachste Ausdruck ist folgender :

$$5\ (C_{12}\ H_4\ O_7,\ 2\ PbO) + C_{12}\ H_4\ O_7,\ PbO.$$

Ein Gemenge eines basischen mit einem neutralen Salze einer Säure $= C_{12}\ H_4\ O_7$.

Vergleicht man diese Formel mit der der Kaffeegerbsäure, so zeigt sich, dafs das Atom der Kaffeegerbsäure sich bei der angegebenen Behandlung spaltet, dafs eine Gruppe von Atomen, $C_{12}\ H_6\ O_5$, frei wird, die ihren Wasserstoff nach und nach gegen gleiche Aequivalente von Sauerstoff austauscht, indem $C_{12}\ H_6\ O_5$ in $C_{12}\ H_5\ O_6$ und endlich in $C_{12}\ H_4\ O_7$ übergeht.

Ueber die Salze der Ueberchlor- und Ueberjodsäure mit organischen Basen;

von *J. Bödeker* d. j.

Salze von organischen Basen mit Ueberchlor- und Ueberjodsäure sind bis jetzt nicht bekannt gewesen, ich habe daher, auf Veranlassung des Herrn Prof. Wöhler und unter dessen Leitung, einige dieser Salze darzustellen versucht und will die Beobachtungen darüber in dem Folgenden beschreiben.

Die hierzu angewandten Säuren waren nach den bekannten Methoden von mir selbst dargestellt worden, sie waren rein und frei von Schwefelsäure.

I. Ueberchlorsaure Salze.

1) *Cinchoninsalz.* Es wurde erhalten durch genaue wechselseitige Zersetzung einer Auflösung von schwefelsaurem Cin-

chonin mit der von überchlorsaurer Baryterde. Die Auflösung konnte ohne die geringste Zersetzung zur Krystallisation verdunstet werden. Das Salz bildet ansehnlich grofse, luftbeständige, rhomboidale Prismen *) und ist ausgezeichnet durch starken Glanz und einen schönen Dichroismus von Blau und Gelb, welchen auch seine, selbst verdünnte, Auflösung zeigt. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Bei 160° schmilzt es und verliert sein Krystallwasser, weiter erhitzt explodirt es mit starker Flamme.

Das bei 30° getrocknete Salz verlor bei 160° 3,57 pC. Wasser. Zur Bestimmung des Chlorgehalts wurde das Salz mit der vierfachen Gewichtsmenge kohlensauren Natrons vermischt, zum Glühen erhitzt und das Chlor durch Silberlösung gefällt. 1,034 Grm. Salz gaben 0,571 Grm. geschmolzenen Chlorsilbers, entsprechend 0,366 Grm. oder 35,41 pC. Ueberchlorsäure.

Hieraus geht hervor, dafs das Salz neutrales überchlorsaures Cinchonin mit 1 At. Krystallwasser ist. Das Resultat stimmt am besten mit der neuerlich von Laurent für das Cinchonin angenommenen Formel : $C^{19} H^{11} NO$.

	berechnet	gefunden
Ueberchlorsäure	35,63	35,41
Cinchonin mit 1 Ḣ	60,87	60,51
Wasser	3,50	3,57.

Bei einem Versuche, die Ueberchlorsäure aus der Alkohollösung des Salzes durch eine Alkohollösung von essigsaurem Kali als überchlorsaures Kali auszufällen, schien sonderbarerweise ein Drittel der Ueberchlorsäure unausgefällt bei dem Cinchonin zu bleiben.

2) *Chininsalz.* Es wurde ebenfalls durch wechselseitige Zersetzung einer Auflösung von schwefelsaurem Salz mit über-

*) Die von Hrn. H. Dauber gemachte Bestimmung der Krystallform dieses und der übrigen Salze findet man in der folgenden Abhandlung. *W.*

chlorsaurer Baryterde dargestellt. Nachdem die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung durch Verdunsten concentrirt worden war, schied sich das Salz beim Erkalten in schweren, gelblichen, ölförmigen Tropfen ab, die sich beim gelinden Erwärmen wieder vollständig auflösten. Beim Erkalten schied sich dann das Salz in Krystallen aus. Die Mutterlauge, weiter verdunstet, gab wieder Salz in der ölförmigen Modification, welches aber sogleich zu einer Aggregation von Krystallen erstarrte, sobald ein fester Krystall damit in Berührung gebracht wurde.

Dieses Chininsalz bildet gestreifte, wenig regelmäfsige Prismen, die schwachen Dichroismus von Blau und Gelb zeigen. Die Lösung, zumal die in Alkohol, zeigt den schönsten Dichroismus. Unter einer Glocke über Schwefelsäure schmilzt es sonderbarerweise bei gewöhnlicher Temperatur zu einer klaren spröden Masse mit sehr schönem Dichroismus von Blau und Gelb. Mit Wasser erwärmt schmilzt sie zu einem klaren Liquidum, das sich allmählig im Wasser auflöst; ebenso verhält sich das Salz im krystallisirten Zustande. Auch in Alkohol ist es leicht löslich. Die Krystalle fangen bei 45° an zu schmelzen; bei 110° hatten sie 14,3 pC. Wasser verloren. Bei 150° blähte sich die Masse stark auf, wurde bei 160° wieder fest und hatte dann 18,63 pC. Wasser verloren. Beim weiteren Erhitzen explodirt es sehr heftig und mit starker Flamme.

Nach der auf dieselbe Weise wie beim Cinchoninsalz gemachten Analyse ist es neutrales überchlorsaures Chinin.

Nach der Formel : $C^{19}\ H^{11}\ \dot{N}\ O^2$

	berechnet	gefunden
Ueberchlorsäure	28,71	28,21
Chinin mit 1 $\dot{H}$	51,53	50,63
Wasser	19,76	18,63.

Der Krystallwassergehalt macht 7 At. aus, wovon es bei ungefähr 100° 5 Atome verliert.

Bei einer gewissen Concentration der Lösung dieses Salzes scheidet es sich nicht ölförmig, sondern in Krystallen mit einem andern Wassergehalte, nämlich mit nur 2 Atomen Wasser, aus.

Dieses bildet sehr regelmäfsige, starkglänzende, rhombische Tafeln, zeigt denselben Dichroismus, wie das erstere Salz in noch höherem Grade, sowohl in festem, als gelöstem Zustande; schmilzt ebenfalls beim gelinden Erwärmen unter Wasser zu einem Oel, aber für sich erst bei 210°, wobei es 6,5 pC. Wasser verlor.

Der berechnete Wassergehalt oder 2 Atome macht 6,31 pC. aus.

3) *Strychninsalz.* Durch genaue wechselseitige Zersetzung der siedendheifsen Lösungen von schwefelsaurem Strychnin und überchlorsaurem Baryt gebildet, scheidet es sich beim Erkalten sogleich in Krystallen aus.

Es bildet kleine, glasglänzende, rhombische Prismen von blafsgelber Farbe, die wohl unwesentlich ist. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, viel leichter in Alkohol. In der Wärme werden die Krystalle, unter Wasserverlust, undurchsichtig; beim stärkeren Erhitzen explodiren sie.

Das bei 30° getrocknete Salz, allmählig bis zu 170° erhitzt, verlor 3,8 pC. Wasser.

Wie aus der Chlorbestimmung hervorgeht, ist das Salz neutrales überchlorsaures Strychnin mit 2 At. Krystallwasser.

	berechnet	gefunden
Ueberchlorsäure	19,58	19,21
Strychnin mit 1 H	76,56	76,99
Wasser	3,86	3,80.

4) *Brucinsalz.* Erhalten durch unmittelbare Sättigung von verdünnter Ueberchlorsäure mit reinem Brucin.

Es bildet blafsgelbliche, glänzende Prismen, in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig löslich, mehr in heifsem, jedoch viel

weniger als das Strychninsalz. Bis 170° erhitzt verlor es 5,4 pC. Wasser. Explodirt beim stärkeren Erhitzen.

5) *Morphinsalz.* Es wurde durch Sättigen von reinem Morphin mit wässeriger Ueberchlorsäure dargestellt.

Es bildet weifse, seidenglänzende, büschelförmig verwachsene Krystallnadeln, ist in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich; schmilzt bei 150° unter Verlust von 8,34 pC. Wasser und explodirt beim stärkeren Erhitzen.

Nach der Analyse ist es neutrales Salz mit vier Atomen Krystallwasser.

	berechnet	gefunden
Ueberchlorsäure	21,32	21,08
Morphin mit 1 Ḣ	70,29	70,58
Wasser	8,39	8,34.

6) *Codeïnsalz.* Wie das vorhergehende bereitet, bildet es diesem sehr ähnliche, seidenglänzende, büschelförmig vereinigte Krystallnadeln, ist aber in Wasser und Alkohol viel leichter löslich, als jenes. Explodirt.

7) *Furfurinsalz.* Bereitet durch Auflösen von Furfurin in sehr verdünnter, warmer Ueberchlorsäure. Es bildet sehr lange, aber sehr dünne, glasglänzende, spröde Prismen, schmeckt unangenehm salzigbitter und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schon bei 60° werden die Krystalle undurchsichtig und zerfallen, zwischen 150 und 160° schmelzen sie zu einer glasklaren, nach dem Erkalten spröden Masse, die beim weitern Erhitzen explodirt. Es ist das neutrale Salz mit zwei Atomen Krystallwasser.

	berechnet	gefunden
Ueberchlorsäure	23,64	23,69
Furfurin mit 1 Ḣ	71,71	72,26
Wasser	4,65	4,04.

Es gelang mir nicht, die überchlorsauren Salze von Atropin, Solanin, Veratrin, Pelosin, Nicotin, Caffeïn, Piperin, Harnstoff,

Rhodallin und Thialdin darzustellen. — Nicotin und Thialdin wurden durch die Ueberchlorsäure sogleich zerstört; die übrigen Basen lösten sich in der Säure zwar leicht auf, krystallisirten aber beim freiwilligen Verdunsten wieder unverändert aus, Rhodallin und Caffeïn in besonders schönen Krystallen.

II. Ueberjodsaure Salze.

1) *Strychninsalz.* Es wurde durch Auflösen von Strychnin in sehr verdünnter, erwärmter Ueberjodsäure erhalten. Es bildet farblose, starkglänzende, rechtwinklige Prismen und ist in heifsem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Ueber Schwefelsäure werden die Krystalle undurchsichtig. Beim Erhitzen explodiren sie heftig mit Flamme und dickem Dampf. Wird die Auflösung an der Luft verdunstet, so wird sie braun unter Zersetzung des Salzes.

2) *Brucinsalz.* Es ist dem vorhergehenden sehr ähnlich, aber geblich gefärbt. In heifsem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, aber in dieser Lösung ebenfalls an der Luft leicht veränderlich. Beim Erhitzen explodirt es.

Morphin, *Chinin*, *Cinchonin* und *Furfurin* unmittelbar mit Ueberjodsäure zu verbinden, gelang nicht, indem sich Base und Säure wechselseitig zersetzten unter Ausscheidung von Jod. Vorzüglich rasch geschah diese Zersetzung mit Morphin.

Versuche, Salze von organischen Basen mit *Uebermangansäure* herverzubringen, scheiterten, wie vorauszusehen war, gänzlich an der leichten Zersetzbarkeit der Säure.

Ueber die Krystallformen einiger organischen Körper;

von *H. Dauber.*

1) *Ueberchlorsaures Chinin.* Die Krystalle gehören dem zwei- und zweigliedrigen System an und bilden rhombische Octaëder mit gerader Endfläche der Hauptaxe. Der Endfläche parallel findet ein ausgezeichneter Blätterdurchgang statt.

Beobachtungen.

(Die unter 1, 2, 3 u. s. w. aufgeführten Winkel wurden bis auf die mit einem Sternchen bezeichneten an verschiedenen Individuen beobachtet, und zwar ein jeder im Mittel aus 10 bis 25 Repetitionen, so viel deren bei der günstigeren oder ungünstigeren Beschaffenheit der spiegelnden Flächen zur Erzielung von gleichwerthigen Resultaten erforderlich waren. Das angewandte Reflexionsgoniometer gestattete eine Ablesung der Winkel bis auf 20″. Uebrigens wurde die einfache ursprüngliche Methode der Messung befolgt ohne Zuziehung von Fernrohr mit Fadenkreuz).

Mittelkantenwinkel = α	Makrodiagonaler Polkantenwinkel = β	Brachydiagonaler Polkantenwinkel = γ
1) 149° 41′ 55″	6) 80° 27′ 20″	9) 107° 25′ 53″
2) 149° 42′ 30″	7) 80° 30′ 19″ *	10) 107° 32′ 8″ *
3) 149° 43′ 20″	8) 80° 32′ 47″	11) 107° 37′ 28″.
4) 149° 49′ 35″		
5) 149° 52′ 42″		

Hieraus ergeben sich folgende wahrscheinlichste Werthe :

$\alpha = 149° 46′$, $\beta = 80° 30′ 9″$, $\gamma = 107° 31′ 50″$.

Die Relation : $\cos\frac{\alpha^2}{2} + \cos\frac{\beta^2}{2} + \cos\frac{\gamma^2}{2} = 1$, welche zwischen den dreierlei Kantenwinkeln des Octaëders besteht, giebt ein einfaches Mittel ab, die Richtigkeit der gewonnenen Daten zu prüfen. Man erhält aber :

$$\cos\frac{\alpha^2}{2} + \cos\frac{\beta^2}{2} + \cos\frac{\gamma^2}{2} = 0{,}999904.$$

Aus α und β berechnet sich das Axenverhältnifs : a : b : c = 1 : 0,34169 : 0,44113, welches demjenigen von

$$a : b : c = 1 : 0{,}34156 : 0{,}44096 = \sqrt{\frac{12}{7}} : \sqrt{\frac{1}{5}} : \sqrt{\frac{1}{8}}$$

so nahe kommt, dafs man nicht umhin kann, letzteres für wirklich existirend zu halten. Alsdann sind die Cosinus der Kantenwinkel rational :

$$\cos\alpha = -\frac{89}{103},\ \cos\beta = \frac{17}{103},\ \cos\gamma = -\frac{31}{103}.$$

$\alpha = 149^\circ\ 46'\ 39''$ $\beta = 80^\circ\ 30'$ $\gamma = 107^\circ\ 30'\ 57''$.

2) *Ueberchlorsaures Cinchonin.* Die Form, in der dieses Salz krystallisirt, ist zum System des unterschwefligsauren Kalks gehörig, welches Naumann das diklinoëdrische nennt, nämlich ein rhombisches Prisma mit gerader Abstumpfung der scharfen Seitenkanten, aber doppelt schief aufgesetzter Endfläche. Letztere tritt an den entgegengesetzten Krystallenden nicht parallel auf, sondern in einer wie rechts und links verschiedenen Lage und mit dieser Eigenthümlichkeit, die dem Hemimorphismus des Turmalins ganz analog scheint, steht ohne Zweifel der ausgezeichnete Dichroismus des überchlorsauren Cinchonins in Zusammenhang. In der Richtung des brachydiagonalen Hauptschnitts findet ein vollkommner Blätterdurchgang statt und die Spaltungsflächen übertreffen in der Regel die parallelen Krystallflächen so sehr an Glanz und Ebenheit, dafs sie sich zu den Messungen weit besser als diese eignen.

Beobachtungen,

Prismenwinkel = α	Neigung d. Spaltungsfläche gegen d. Prismenfläche
1) 125° 40′ *	6) 62° 38′ 22″ * (gegen die rechte)
2) 125° 46′ 17″	7) 62° 40′ 33″
3) 125° 47′	8) 62° 53′
4) 125° 53′	9) 63° 1′ 52″ * (gegen die linke)
5) 126° 1′	10) 63° 6′.

Neigung der Endfläche gegen die in der stumpfen Seitenkante zusammenstofsenden Prismenflächen.

I. gegen die rechte = β	II. gegen die linke = γ
11) 56° 14′ 8″ * *	13) 57° 15′
12) 56° 19′ 13″ * * *	14) 57° 21′ 42″
	15) 57° 24′ 48″ * * *
	16) 57° 25′
	17) 57° 27′ 37″ * *.

Neigung der Endfläche gegen die Spaltungsfläche.

18) 88° 53′ 36″.

Die an demselben Krystall angestellten Messungen 1, 6 und 9 beweisen, dafs die bedeutenden Differenzen unter den zusammengehörigen Resultaten 1 bis 5 u. s. w. ganz aufser dem Bereich der Beobachtungsfehler liegen, indem die Werthe 6 und 9 zu einander addirt fast genau den unter 1 beobachteten Prismenwinkel geben. Da hiernach die Ausbildung der Krystalle in der That so grofsen Unregelmäfsigkeiten unterliegt, so könnte man zu der Annahme versucht seyn, dafs auch die Werthe 11 bis 17 nur Schwankungen eines und desselben Winkels ausdrückten und die Form somit eine zwei- und eingliedrige sey, allein dem widerspricht vorzüglich der Umstand, dafs zwischen den beiderlei Werthen I. und II. durchaus kein Uebergang stattfindet, während sie für sich betrachtet recht gut übereinstimmen.

Mit Benutzung sämmtlicher Beobachtungen gelangt man zu folgenden mittleren Werthen :

$\alpha = 125° 46′ 41″$, $\beta = 56° 14′ 36″$, $\gamma = 57° 22′ 49″$.

(Zur Bestimmung von β diente aufser den Werthen 11 u. 12 auch noch der aus 18 und den Neigungen α und γ berechnete: 56° 10′ 28″).

3) *Ueberchlorsaures Furfurin.* Glasglänzende spröde Krystalle des zwei- und zweigliedrigen Systems, deren Form ein gerades rhombisches Prisma mit Abstumpfung der stumpfen Seitenkanten und auf die scharfen aufgesetzter Zuschärfung. Spaltungsrichtung ist der brachydiagonale Hauptschnitt.

Beobachtungen.

Prismenwinkel = φ	Neigung der Zuschärfungsfläche gegen die Prismenfläche = χ
1) 72° 32′ 55″ *	4) 104° 41′ 32″ * * (gegen die rechte)
2) 72° 32′ 14″ *	5) 104° 56′ 7″ * * (gegen die linke)
3) 72° 32′ 26″.	

Wegen der schönen Uebereinstimmung der Beobachtungen 1 bis 3 läfst sich der Prismenwinkel mit grofser Sicherheit bestimmen. Derselbe ist = 72° 32′ 32″ und es entspricht ihm das Verhältnifs der Nebenaxen :

c : b = 1 : 0,733797 fast absolut genau dem folgenden :

$$c : b = 1 : 0{,}733799 = \sqrt{13} : \sqrt{7}.$$

Die Neigung der Zuschärfungsfläche gegen die Prismenfläche, welche nur an einem Krystalle gemessen werden konnte, ist aus 4 und 5 = 104° 48′ 49″ und das aus diesem Winkel- und dem Prismenwinkel zu berechnende Verhältnifs der Makrodiagonale zur Hauptaxe,

c : a = 1 : 0,47924 nähert sich sehr dem von :

$$c : a = 1 : 0{,}48038 = \sqrt{13} : \sqrt{3}.$$

Bei Annahme dieses letzteren Verhältnisses wird β = 104° 50′ 35″ erhalten, also nicht viel von dem beobachteten Werthe abweichend.

Die Dimensionen der Grundform sind nun :

$$a : b : c = \sqrt{3} : \sqrt{7} : \sqrt{13} = 1 : 1{,}527525 : 2{,}081666$$

und daraus die Kantenwinkel :

$$\left(\cos\alpha = \frac{31}{151}\right),\ \left(\cos\beta = -\frac{73}{151}\right),\ \left(\cos\gamma = -\frac{109}{151}\right)$$

α = 78° 9′ 11″ β = 118° 54′ 38″ γ = 136° 12′ 28″.

4) *Allantoïn.* Krystalle des zwei und eingliedrigen Systems. Ihre Form ist ein rhombisches Prisma mit Abstumpfung der scharfen Seitenkanten und zwei gerade auf diese aufgesetzten, aber verschieden gegen die Hauptaxe geneigten Zuschärfungs-

flächen, von denen die eine am wenigsten von der horizontalen Lage abweichende als Basis, die andere als Abstumpfung der kurzen klinodiagonalen Polkanten betrachtet werden kann. Der letztern Fläche parallel sind die Krystalle sehr leicht zu spalten.

Beobachtungen.

Prismenwinkel = α	Neigung der Basis gegen die Prismenfläche = β	Neigung der Spaltungsfläche gegen die Prismenfläche = γ
1) 65° 10′ 22″	13) 87° 55′ 39″	21) 88° 9′ 44″
2) 65° 12′	14) 87° 56′ 45″	22) 88° 10′ 33″
3) 65° 16′ 11″	15) 87° 58′ 24″	23) 88° 15′ 42″
4) 65° 23′ 30″	16) 87° 59′ 39″	24) 88° 28′ 2″
5) 65° 26′	17) 88° 5′ 46″	25) 88° 28′ 37″
6) 65° 26′ 40″	18) 88° 7′ 10″	26) 88° 33′
7) 65° 28′ 37″	19) 88° 7′ 25″	27) 88° 34′ 55″
8) 65° 31′ 6″	20) 88° 8′	28) 88° 38′ 50″
9) 65° 33′ 15″		
10) 65° 36′ 12″		
11) 65° 37′ 5″		
12) 65° 42′ 57″		

Aus diesen Beobachtungen erhält man folgende wahrscheinlichste Werthe :

$$\alpha = 65° 27', \quad \beta = 88° 13' 38'' \quad \gamma = 69° 17' 18''.$$

Die makrodiagonale Abweichung berechnet sich aus α und β zu 3° 16′ 50″ und die Neigung der klinodiagonalen kürzeren Polkante gegen die Hauptaxe α und γ zu 49° 8′ 28″. Diese Daten führen zu folgendem Axenverhältnifs der Grundform :

$a : b : c = 1 : 0{,}69675 : 1{,}08604$, sehr nahe dem Verhältnifs :

$$a : b : c = 1 : 0{,}69631 : 1{,}08711 = \sqrt{11} : \sqrt{\frac{16}{3}} : \sqrt{13}.$$

(Fortsetzung folgt.)

Untersuchung des Ochsenhorns;

von *Friedrich Hinterberger.*

Die Hornsubstanz gehört zu denjenigen Gebilden des thierischen Organismus, die bisher so ziemlich einseitig in der Chemie bearbeitet wurden. Berzelius *) beschreibt das Verhalten des Horns gegen Säuren und Alkalien und widmet dem Hornkali einen gröfseren Abschnitt. Nach ihm ist Horn verändertes Fibrin, eine Analyse desselben war ihm aber noch nicht bekannt. Scherer **) hat über die procentische Zusammensetzung des Kuh- und Büffelhorns näheren Aufschlufs gegeben, Mulder ***) stellte dafür die Formel: $2\ (C_{40}\ H_{31}\ N_5\ O_{14}\ S) + N\ H_3$ auf und führte auch die Analyse einer Verbindung des Horns mit Chlor an, die entstehen soll, wenn man durch in Wasser vertheiltes Horn Chlor leitet.

Ich habe auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig und auf's Freundlichste durch seinen Rath unterstützt, einige Versuche angestellt, welche einerseits den Zweck hatten, die procentische Zusammensetzung des Horns festzustellen, sowie andererseits die Producte kennen zu lernen, welche das Horn bei Behandlung mit Säuren und Alkalien liefert.

Um das Ochsenhorn der Verbrennungs-Analyse unterwerfen zu können, ist es vor allem nöthig, es sich rein und so fein zertheilt als möglich, zuzubereiten. Ich nahm zu diesem Endzwecke Eines der reineren trockenen Ochsenhörner, feilte mit einer groben Feile die äufsersten Schichten desselben ab, legte die so erhaltenen grofsen Späne als unbrauchbar bei Seite und machte mir nun mit einer feinen Feile durch Feilen an ver-

*) Thierchemie S. 377.

**) Mulder, Versuch einer allg. physiolog. Chemie S. 537.

***) Ibid.

schiedenen Stellen des Horns feinere Späne, die ich dann mit Aether und Alkohol auszog. Die durch das Auskochen mit Aether und Alkohol von einer geringen Menge Fett, einer kleinen Quantität einer andern von mir nicht weiter untersuchten bräunlichen Substanz und einer Spur Salze befreiten Hornspäne wurden nun in viel destillirtem Wasser suspendirt, das gröbere Pulver, sowie das durch das Feilen hinzugekommene Eisen fielen schnell zu Boden, das in der Flüssigkeit schwimmende Hornpulver brachte ich auf ein Filter, trocknete es zuerst an der Luft und dann im Wasserbade bei 100°.

0,368 Grm. hinterliefsen nach dem Einäschern im Platintiegel 0,007 Grm. Asche oder 1,9 pC., die aus Chlormagnesium, Chlornatrium, phosphorsaurer Kalkerde, Eisenoxyd und Kieselerde bestand. Die Verbrennungsanalyse wurde mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt und um die schwer verbrennliche Kohle des Horns ganz zu zerstören, am Ende der Verbrennung statt atmosphärischer Luft ein Strom ganz trockenen und chemisch reinen Sauerstoffgases darüber geleitet.

I. 0,3448 Grm. gaben 0,2065 HO und 0,638 CO_2.

II. 0,4008 „ „ 0,241 „ „ 0,747 „

Zur Stickstoffbestimmung wurde die Methode von Will-Varrentrapp angewendet.

III. 0,22 Grm. gaben 0,569 Ammoniumplatinchlorid.

Die procentische Zusammensetzung des Horns ist mithin:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	50,46	50,83	„
Wasserstoff	6,65	6,68	„
Stickstoff	„	„	16,23
Sauerstoff und Schwefel	26,66	26,26	„

Da diese Resultate mit den Analysen, die von anderen Chemikern ausgeführt wurden, übereinstimmten, so ging ich gleich über zum Studium der

Einwirkung der kochenden, sehr verdünnten Schwefelsäure auf Horn.

Zu diesen Versuchen verwendete ich feine Hornspäne, wie sie als Abfälle bei dem Glattmachen der Kämme von Kammfabrikanten zu erhalten sind. Zu 6 Pfd. (6 Theilen) in einem grofsen Kolben befindlichen Brunnenwasser werden durch eine bis auf den Boden desselben reichende Trichterröhre 2 Pfd. (2 Theile) concentrirte Schwefelsäure gebracht, durch Umrühren mit einem Glasstabe gemischt, dann ½ Pfd. (½ Theil) Hornspäne zugegeben und durch 3 Tage hindurch unter zeitweisem Ersatz des verdampften Wassers in einem Sandbade gekocht. Nach diesem durch 36 Stunden fortgesetztem Kochen wird frischbereitete Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction zugesetzt, der entstehende Niederschlag mit der Flüssigkeit durch 24 Stunden in einem eisernen Gefäfse gekocht und dann der Inhalt desselben auf einmal in einen grofsen leinenen Spitzbeutel gebracht und der Rückstand ausgepreſst. Die vereinigten, durch Filtration und durch Auspressen des Niederschlages erhaltenen Flüssigkeiten werden in einem eisernen Topfe gekocht, zur heifsen trüben Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure so lange gegossen, bis sie schwach sauer reagirt, dann filtrirt, zum Filtrat essigsaures Bleioxyd, dem man etwas Bleiessig zusetzte, so lange zugegeben, bis alle vorher überschüssig angewendete Schwefelsäure an Bleioxyd gebunden ist; man kocht endlich, filtrirt und leitet durch das Filtrat gewaschenes Schwefelwasserstoffgas. Das dadurch sich abscheidende Schwefelblei wird mit der Flüssigkeit erhitzt, filtrirt und das wenig gefärbte Filtrat bis zur Krystallhaut eingedampft. Die nach 12stündigem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, die letztere noch weiter abgedampft und wenn sich noch Krystalle zeigen, diese wie die früheren auf ein Filter gebracht. Die so erhaltenen Krystalle werden, nachdem sie zwischen Fliefspapier stark gepreſst wurden, mit Alkohol von 86 pC. und dann

mit wenig Wasser gewaschen, nun mit ganz wenig Kalilauge, kohlensaurem Kali und Wasser gekocht, der sich abscheidende kohlensaure Kalk abfiltrirt und das Filtrat mit Essigsäure bis zur eintretenden sauren Reaction versetzt. Nach dem vollständigen Abkühlen werden die abgeschiedenen Krystalle auf ein Filter gebracht, gepreſst, in Wasser durch Kochen gelöst und freiwillig krystallisiren gelassen. Es scheiden sich concentrisch gruppirte Nadeln ab, die weiſs erhalten werden, wenn man sie in kochendem Wasser löst, Thierkohle zusetzt, damit einige Minuten kochen läſst und dann filtrirt. Diese Krystalle enthalten noch etwas anorganische Substanz, daher sie nochmals in heiſsem Wasser gelöst und dann der freiwilligen Krystallisation überlassen werden müssen. Diese letzten Krystalle erfüllen die ganze Flüssigkeit, haben aber auf einem kleinen Filter Platz und schwinden beim Trocknen an der Luft sehr zusammen.

Im lufttrockenen Zustande stellen sie eine zusammenhängende seidenglänzende Masse dar, die aus langen übereinander gelagerten Nadeln besteht, die selbst wieder aus lauter sternförmig gruppirten Nädelchen gebildet sind. Sie verbrennen auf dem Platinblech ohne Rückstand, unter Verbreitung des Geruchs nach verbrannten Haaren, sind unlöslich in Aether und absolutem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, ganz leicht in Alkalien und Mineralsäuren löslich. Aus einer Lösung in Ammoniak scheiden sie sich beim freiwilligen Verdunsten derselben unverändert, aber in gröſseren Krystallen ab.

Zur Verbrennungsanalyse wurden die Krystalle bei 100° getrocknet; die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd führte zu folgenden Zahlen :

I. 0,4085 Grm. gaben 0,8965 CO_2 und 0,230 HO.
II. 0,330 „ „ 0,716 „ „ 0,185 „
III. 0,3483 „ „ 0,7543 „ „ 0,196 „

Die Stickstoffbestimmung geschah nach der Will-Varrentrapp'schen Methode:

IV. 0,3515 Grm. gaben 0,441 Platinsalmiak.

V. 0,2145 „ „ 0,269 „

In Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	59,85	59,17	59,06	„	„
Wasserstoff	6,25	6,23	6,25	„	„
Stickstoff	„	„	„	7,89	7,87.

Diese Zahlen entsprechen der Formel, die Warren de la Rue *) für den krystallinischen Körper angab, den er in der Cochenille auffand und für identisch mit dem Tyrosin aus Caseïn hielt:

$$C_{18}\ H_{11}\ N\ O_6.$$

Dieselbe giebt in 100 Theilen berechnet:

			berechnet	Mittel der Analysen
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	59,67	59,36
11 „	Wasserstoff	11	6,08	6,24
1 „	Stickstoff	14	7,73	7,88
6 „	Sauerstoff	48	26,52	26,52
			100,00	100,00.

Das übrige chemische Verhalten und die Form der Krystalle ist ebenso, wie sie Liebig **) beim Tyrosin aus Käsestoff und Bopp ***) bei dem aus Fibrin und Albumin beschreibt, es ist daher kein Zweifel, dafs dieser Körper mit dem von Liebig entdeckten Tyrosin, sowie mit dem aus Cochenille dargestellten Körper identisch ist. Liebig hatte für das Tyrosin eine andere Formel aufgestellt, aus welcher sich indessen eine nicht bedeutend von obiger abweichende procentische Zusammensetzung berechnet.

---

*) Diese Annal. Bd. 64, S. 35.

**) Ebendaselbst Bd. 57, S. 127.

***) Ebendas. Bd. 69, S. 29.

Fast überall, wo Tyrosin aufgefunden wurde, fand man auch Leucin, diefs mufste mich veranlassen, darnach zu suchen. Würde Leucin, wie es gewöhnlich der Fall ist, in gröfserer Menge als das Tyrosin durch Schwefelsäure aus Horn gebildet, so müfste es sich in der Mutterlauge des Tyrosins finden. Es fand sich aber nicht, daher ich mich veranlafst fühlte zu glauben, dafs es entweder gar nicht da sey, oder in einem der Bleiniederschläge zurückgehalten würde. Ich vermied nun letzteres, indem ich das Verfahren insoweit abänderte, dafs ich das Horn mit Schwefelsäure kochte, die letztere mit Kalkmilch wie oben fällte und kochte und dann blofs den überschüssig zugesetzten Kalk durch Schwefelsäure genau ausfällte. Das ganz schwach saure Filtrat davon eingedampft, gab nach einiger Zeit eine reichliche Krystallisation, nach Entfernung dieser Krystalle gab die Mutterlauge nach weiterer Concentration wieder Krystalle, die aber den zuerst erhaltenen nicht gleich waren, sie hatten mehr das Aussehen von Blättchen, während die ersteren eine kugelige Form hatten. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs die kugelförmigen Krystalle fast nur aus Tyrosin bestehen, nahm ich die Krystalle in Arbeit, die die Blättchenform zeigten. Ich prefste sie zwischen vielfach zusammengelegtem Filtrirpapier, entfernte die sie umschliefsende braune Masse durch Waschen mit wenig absolutem Alkohol, löste sie nun in wenig heifsem Wasser, entfernte die aus der heifsen Lösung beim Abkühlen zuerst sich abscheidenden Tyrosinkrystalle und dampfte die Mutterlauge weiter ein. Die nun auftretenden Krystalle sind fast lauter Leucin, sind aber noch nicht weifs. Sie werden in Wasser gelöst, etwas Bleioxydhydrat zugesetzt, aus dem Filtrate das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat davon abgedampft. Das so erhaltene Leucin ist nun frei von Tyrosin und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser, Behandlung mit Blutkohle und nochmaliges Umkrystallisiren blendend weifs erhalten werden. Es erscheint in perlmutterglänzenden

Blättchen, die sich leicht concentrisch lagern, in einem Glasrohr schwach erhitzt sich verflüchtigen und wie Zinkoxyd als Flocken in der Luft herumfliegen. Zum Theil aus diesem Verhalten uud Auftreten, zum Theil durch die ungemeine Leichtlöslichkeit in Wasser, Säuren und Alkalien ist das Leucin nicht zu verkennen. Zur Ausführung mehrerer Analysen des Leucins hatte ich zu wenig reine Substanz erhalten, daher ich für jetzt darauf verzichten mufs, die Resultate der Verbrennungsanalyse mitzutheilen.

Die Menge von Tyrosin und Leucin, welche man aus Horn nach dem beschriebenen Verfahren erhält, nimmt bis zu einer gewissen Grenze mit der Zeit des Kochens mit Schwefelsäure und vielleicht auch mit dem längeren Einwirken der Kalkmilch auf die schwefelsaure Hornlösung zu, denn als ich das Horn nur einen Tag lang mit Schwefelsäure kochte und die Kalkmilch nur, so lange ich stark Ammoniak roch, einwirken liefs, wie Bopp *) es bei dem Fibrin, Albumin und Caseïn machte, bekam ich sehr wenig von diesen zwei krystallinischen Körpern. Erst bei 107° C. fängt das Gemisch aus Schwefelsäure und Wasser zu sieden an, das Kochen geht sehr ruhig von statten, wenn man einige Kohlenstückchen in die kochende Flüssigkeit bringt und wenn, nachdem das Horn einen Tag lang mit Schwefelsäure gekocht hat, der über Nacht sich absetzende Bodensatz von Sand und Gyps durch Uebergiefsen der Flüssigkeit in einen anderen Glaskolben entfernt wird. Die nach 3tägigem Kochen erhaltene Flüssigkeit ist lichtbraun, wird nun frischbereitete Kalkmilch im Ueberschufs zugesetzt, so entwickelt sich sehr viel Ammoniak; letzteres ist auch nach dem 2tägigen Erhitzen noch durch einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab an dem entstehenden Rauche, aber nicht durch den Geruch zu erkennen. Neben dem Ammoniak nimmt man einen sehr intensiven Geruch

*) Diese Annal. Bd. 69, S. 29.

wahr, der an den Geruch erinnert, der sich beim Feilen oder Sägen von Knochen, wenn sich letztere erwärmen, verbreitet.

Der Niederschlag durch Kalkmilch ist sehr voluminös und schliefst nach dem freiwilligen Ablaufen der Flüssigkeit durch den Spitzbeutel noch sehr viel Flüssigkeit ein, daher es zur Vermeidung des Verlustes unumgänglich nothwendig ist, den mit dem Niederschlag gefüllten Spitzbeutel gut auszupressen.

Während bei Albumin, Fibrin und Caseïn das Leucin vorherrschend ist und Tyrosin in verhältnifsmäfsig geringer Menge darin gefunden wird, findet bei dem Horn gerade das Entgegengesetzte statt; hier macht das Tyrosin den Hauptbestandtheil aus. Durch die Behandlung eines Pfundes Horn mit Schwefelsäure bekommt man 5 Grm. lufttrockenes reines Tyrosin.

Der von Bopp *) in der syrupartigen Mutterlauge von der Bereitung des Leucins und Tyrosins aus Fibrin, Albumin und Caseïn entdeckte neue krystallinische Körper ist mir beim Horn nicht zu Gesicht gekommen; diese syrupartige Mutterlauge schwindet desto mehr zusammen, je länger man die Schwefelsäure mit dem Horn in Berührung gelassen hat.

Da es aus früheren Versuchen bekannt ist, dafs Tyrosin und Leucin auch beim Schmelzen von Fibrin, Albumin und Caseïn mit Kalihydrat gebildet werden, so schien es mir von vorn herein wahrscheinlich, dafs diefs auch beim Horn der Fall seyn werde. Der directe Versuch bestätigte meine Voraussetzung.

In einem grofsen eisernen Topfe wurden Hornspäne mit dem gleichen Gewichte Kalihydrat geschmolzen, bis sich neben Ammoniak Wasserstoffgas entwickelte und bis die anfangs braune Farbe der flüssigen Masse etwas lichter geworden war, dann in kochendem Wasser gelöst, Essigsäure zugesetzt, bis schwach saure Reaction eintrat, filtrirt und das Filtrat bis zur Krystall-

*) Diese Annal. Bd. 69.

haut abgedampft. Nach 12 Stunden war ziemlich viel Tyrosin und etwas Leucin auskrystallisirt, beide wurden wie oben getrennt.

Uebersättigt man die wässerige Lösung der geschmolzenen Masse anstatt mit Essigsäure mit Schwefelsäure und unterwirft dieselbe der Destillation, so erhält man ein Destillat vom Geruch der menschlichen Fäces, das sauer reagirt, durch weifse Flocken etwas getrübt ist und an der Luft gelbroth wird; wird dieses Destillat mit Barytwasser gesättigt, so bleiben die Säuren bei der nochmaligen Destillation an Baryt gebunden in der Retorte zurück, es geht eine neutrale, wie das erste Destillat stinkende klare Flüssigkeit über. Der Rückstand in der Retorte wird nun mit kohlensaurem Natron versetzt, der gefällte kohlensaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade ganz eingedampft. Werden diese Natronsalze mit Schwefelsäure destillirt, so gehen Essigsäure und ölige Säuren über. Um erstere von letzteren zu trennen, wird das ganze Destillat in zwei Hälften getheilt, eine Hälfte davon mit kohlensaurem Natron gesättigt und zu dieser neutralisirten Hälfte die andere nicht neutralisirte noch saure Hälfte zugegossen. Es gehen jetzt ölige Säuren und nur ganz wenig Essigsäure über, wird nun dieses Destillat wie das erstere wieder in zwei gleiche Theile getheilt, der eine davon in einer Retorte von Neuem mit kohlensaurem Natron gesättigt und der nicht gesättigte zugegossen und wieder destillirt, so gehen nur ölige Säuren über, als Rückstand bleibt in dieser Retorte, wie in der ersten, essigsaures Natron. Die öligen Säuren mit Soda abgedampft und mit Schwefelsäure sodann zerlegt, geben deutlich Buttersäure und Valeriansäure durch den Geruch zu erkennen. Das Nähere über diese Säuren und deren Analysen, sowie über das nicht saure Destillationsproduct, behalte ich mir für spätere Mittheilung vor.

Schwefelsäure und Kalihydrat bilden also aus dem Horn Leucin und Tyrosin, und zwar letzteres in verhältnifsmäfsig so grofser Menge, dafs man das Horn zur Darstellung des Tyrosins

in gröfserer Menge Behufs des näheren Studiums dieses Körpers am zweckmäfsigsten anwenden dürfte. Möchte es mir in der Folge vergönnt seyn, die chemische Natur des Horns durch das Studium der Oxydationsproducte desselben noch weiter festzustellen und hierdurch das Verhältnifs, in welchem dasselbe zu Leim, Fibrin, Albumin und Caseïn steht, näher zu ermitteln.

Untersuchungen über Strychnin;

von *E. Chambers Nicholson* und *J. A. Abel*,
Assistenten am Royal College of Chemistry in London.

(Gelesen vor der Chemical Society of London den 18. Juni 1849).

I.

Ueber die Zusammensetzung des Strychnins und einiger seiner Verbindungen.

In seinen Untersuchungen über die Anilinreihe hat Dr. Hofmann einige Versuche über die Wirkung von Jod auf Anilin *) mitgetheilt, deren Resultat die Bildung von Jodanilin war, eines regelmäfsigen Substitutionsproductes, welches, wie das Chlor- und Bromanilin, den basischen Character der ursprünglichen Verbindung besitzt. Gelegentlich dieser Arbeit kommt Dr. Hofmann auf die Versuche über die Einwirkung von Jod auf verschiedene natürliche Alkaloïde zurück, die früher angestellt worden waren und zu sehr verschiedenen Resultaten geführt hatten — und hierauf fufsend veranlafste er uns, die früheren Forschungen einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

Verschiedene Chemiker haben die Wirkung von Jod auf organische Alkaloïde untersucht. Pelletier **) erhielt bei der

*) Quart. J. Chem. Soc. London V. III, p. 269.

**) Diese Annalen Bd. XXII, S. 113.

Behandlung von Strychnin, Brucin, Cinchonin, Chinin, Morphin und Codeïn mit diesem Körper eine Reihe von Substanzen, deren Studium ihn zu dem Schlufs führte, dafs sie Verbindungen der ursprünglichen Basis mit einem oder zwei Aequivalenten Jod seyen, den Verbindungen des Ammoniaks mit diesem Elemente entsprechend. Seine Resultate wurden später, wenigstens in Bezug auf Brucin und Strychnin, von Regnault *) bestätigt.

Eine ähnliche Klasse von Verbindungen stellte Bouchardat **) dar, welcher die Wirkung von Jod auf die Strychninsalze studirte. Er betrachtete diese Substanzen als jodwasserstoffsaure Salze mit mehr oder weniger Jod, analog den Verbindungen von Jodkalium und Jodammonium mit Jod.

Unter den mannigfachen Verbindungen, die in diesen verschiedenen Untersuchungen erzielt wurden, schienen die des Strychnins den bestimmtesten Charakter zu besitzen und es veranlafste uns sowohl dieser Umstand, als auch die Leichtigkeit, mit der man das Strychnin und seine Salze vollkommen rein darstellen kann, diesen Körper für unsere Versuche zu wählen.

Wir stellten ohne Schwierigkeit die von Pelletier beschriebenen Jodverbindungen dar; allein bei der Analyse einiger dieser Substanzen fanden wir die Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff jedesmal geringer, als sie die Berechnung nach der allgemein angenommenen Zusammensetzung des Strychnins ergab. Durch fortwährend constante Resultate bei verschiedenen Darstellungsweisen von der bestimmten Natur der Verbindungen überzeugt, waren wir genöthigt, die Ursache der Abweichung in der Zusammensetzung des Strychnins selbst zu suchen.

Es wurde dieser Körper nach einander von Liebig, Regnault und Gerhardt analysirt, deren Zahlen wir, entsprechend

---

*) Diese Annalen Bd. XXIX, S. 58.

**) Compt. rend. T. IX, p. 475.

den neuen Aequivalentgewichten für Kohlenstoff und Wasserstoff, nebst ihren Formeln in der folgenden Tabelle gegeben haben.

	Liebig			Regnault				Gerhardt	
	$C_{30}\ H_{16}\ NO_3$ *) $C_{44}\ H_{22}\ N_2\ O_5$ **)			$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4$ ***)				$C_{44}H_{24}N_2O_4$†)	
					gefunden				
	ber.	gef.	ber.	ber.	I.	II.	III.	ber.	gef.
Kohlenstoff	76,92	75,62	75,86	75,66	74,69	74,96	74,63	75,86	75,54
Wasserstoff	6,83	6,68	6,60	6,74	6,86	6,69	6,89	6,89	6,99
Stickstoff	6,00	5,70	6,04	8,21	8,43	8,46	„	8,06	8,10
Sauerstoff	10,25	„	11,50	9,39	„	„	„	9,19	„
	100,00		100,00	100,00				100,00	

Aufser diesen Formeln wurden zu verschiedenen Zeiten noch andere aufgestellt. Liebig ††) corrigirte nach einer Platinbestimmung in dem Strychninplatinchlorid die Formel Regnault's zu :

$$C_{44}\ H_{23}\ N_2\ O_4$$

worauf später Regnault in einem Briefe an Liebig †††) die Formel :

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4$$

vorschlug, indem er fand, dafs sie besser mit dem Aequivalentgewicht aus Liebig's Platinbestimmung und seiner eignen Analyse der Jodwasserstoffverbindung übereinstimme, als die corrigirte. Auch Gerhardt machte in seiner Uebersetzung von Liebig's organischer Chemie einige Angaben in Bezug auf die Zusammensetzung des Strychnins. Nachdem er sich erst zu

*) Diese Annalen Bd. XXVI, S. 17.

**) Ebendaselbst Bd. XXVI, S. 58.

***) Ebendas. Bd. XXVI, S. 18.

†) Traité de chimie organique par M. Liebig, traduit par M. Gerhardt, Vol. II, p. 664. Recherches sur la classification chimique des substances organiques par M. Gerhardt, p. 49.

††) Diese Annalen Bd. XXVI, S. 57.

†††) Ebendaselbst Bd. XXIX, S. 58.

Gunsten der Formel, auf die sich Regnault in seinem Brief an Liebig *) bezieht, ausgesprochen hatte, nimmt er zuletzt die in unserer Tabelle gegebene als die seinige an **).

Die Schwierigkeit, bei so widersprechenden Angaben zu einem Schlufs über die richtige Formel des Strychnins zu kommen, veranlafste uns, die Analyse dieses Körpers zu wiederholen. Eine einfache Bestimmung der Elemente schien von wenig Nutzen für die Aufstellung der Formel zu seyn, wenn wir in Anschlag bringen, dafs die oben angeführten verschiedenen Ausdrücke, mit Ausnahme von Liebig's Formel, sich alle auf Analysen basiren, die in ihrem Kohlenstoff und Wasserstoff nicht mehr als vier Zehntel Procent von einander abweichen. Es wurde daher nothwendig, die Resultate durch eine ausgedehnte Untersuchung der Salze dieser Basis und ein sorgfältiges Studium ihrer Zersetzungsproducte zu controliren. In dieser Abhandlung beabsichtigen wir, die Analyse des Strychnins und eine Anzahl seiner Verbindungen vorzulegen, indem wir die Beschreibung seiner Substitutions- und Zersetzungsproducte zu künftiger Mittheilung vorbehalten.

Das Strychnin, welches wir zu unseren Versuchen anwandten, erhielten wir aus dem Laboratorium des Hrn. E. Merck in Darmstadt. Es war in schönen vierseitigen Prismen krystallisirt und erforderte nur einmaliges Umkrystallisiren in verdünntem Alkohol, um es vollkommen rein zu erhalten.

Analyse des Strychnins.

Die Verbrennung des Strychnins auf die gewöhnliche Art bot keine Schwierigkeit; wir fanden im Gegensatz zu den Angaben verschieden Chemiker, dafs diese Basis und ihre Salze mit der gröfsten Leichtigkeit verbrennen.

*) Gerhardt's Uebersetzung von Liebig's Traité de chimie organique Vol. II, p. 558.

**) Idem Vol. II, p. 664.

I. 0,2947 Grm. Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,8143 Kohlensäure und 0,1817 Wasser.

II. 0,3179 Grm. Substanz gaben 0,8783 Kohlensäure und 0,1935 Wasser.

III. 0,4145 Grm. Substanz gaben 0,2462 Wasser.

IV. 0,4038 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 1,1172 Kohlensäure und 0,2420 Wasser.

V. 0,6015 Grm. Substanz, mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,3615 Platin.

VI. 0,6043 Grm. Substanz gaben 46 CC. feuchten Stickstoffs. Bar. 759,4mm. Therm. 18° C.

Erhaltene Procentwerthe :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	75,35	75,34	„	75,45	„	„
Wasserstoff	6,85	6,76	6,59	6,65	„	„
Stickstoff	„	„	„	„	8,52	8,81.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel :

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4$$

besser als mit irgend einer andern, wie folgende Vergleichung mit den theoretischen Zahlen zeigen wird :

		berechnet		Mittel der Versuche
42 Aeq.	Kohlenstoff	252	75,44	75,38
22 „	Wasserstoff	22	6,58	6,71
2 „	Stickstoff	28	8,38	8,66
4 „	Sauerstoff	32	9,60	„
1 „	Strychnin	334	100,00.	

Um die Genauigkeit unserer Bestimmungen zu prüfen und die daraus abgeleitete Formel zu controliren, unterwarfen wir die Doppelverbindungen des Strychnins mit Platinchlorid, Goldchlorid und Palladiumchlorür einer sorgfältigen Analyse, mit besonderer Rücksicht auf ihre metallischen Elemente. Das Mittel dieser Analysen, die wir später im Detail geben werden, führte

uns zu einer Zahl, die dem aus der obigen Formel abgeleiteten Atomgewicht genau entspricht :

Aus 10 Platinbestimmungen abgeleitetes Aequivalent	337,1
Aus 3 Goldbestimmungen abgeleitetes Aequivalent	331,6
Aus 2 Palladiumbestimmungen abgeleitetes Aeq.	338,0
Mittel	335,5
Theoretisches Aequivalent	334,0.

Strychninsalze.

Die Charactere vieler Strychninverbindungen sind in den meisten chemischen Handbüchern aufgezählt. Wir geben daher von diesen nur die analytischen Resultate und beschränken uns auf eine Beschreibung derjenigen Salze, die vorher noch nicht vollständig untersucht wurden.

Chlorwasserstoffsaures Strychnin.

Dieses Salz bildet sich beim Auflösen von Strychnin in Salzsäure. Zweimaliges Krystallisirenlassen aus Wasser geben es vollkommen rein. Gegen Reagenspapier ist es neutral.

I. 0,2701 Grm. Substanz gaben 0,6704 Kohlensäure und 0,1614 Wasser.

II. 0,3351 Grm. Substanz gaben 0,8349 Kohlensäure und 0,1881 Wasser.

III. 0,5912 Grm. Substanz gaben 0,2280 Chlorsilber.

IV. 0,1733 „ „ „ 0,0671 „

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	67,69	67,95	„	„
Wasserstoff	6,63	6,23	„	„
Chlor	„	„	9,54	9,57,

entsprechend der Formel :

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ H\,Cl$$

für das bei 100° getrocknete Salz.

Die Bestimmung des Wassers ergab folgende Resultate:

I. 0,6060 Grm. Substanz, in einem Luftbad einer Temperatur von 120° ausgesetzt, verloren 0,0445 Wasser.

II. 0,3985 Grm. Substanz verloren bei derselben Temperatur 0,0280 Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Wasser	7,33	7,02.

Das krystallisirte Salz hat demnach die Formel:

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ H\ Cl + 3\ aq.$$

Wir fügen der folgenden Uebersicht die Resultate von Regnault *) und Gerhardt **) bei:

		berechnet		Mittel unserer Versuche	Regnault	Gerhardt
42 Aeq.	Kohlenstoff	252	68,01	67,82	67,82	65,08
23 „	Wasserstoff	23	6,20	6,43	6,75	6,94
2 „	Stickstoff	28	7,56	„	„	„
4 „	Sauerstoff	32	8,65	„	„	„
1 „	Chlor	35,50	9,58	9,55	9,81	„
1 „	Salzs. Strychn.	370,50	100,00.			
1 „	Salzs. Strychn.	370,50	93,21	„	„	„
3 „	Wasser	27,00	6,79	7,17	„	„
1 „	kryst. Salz	397,50.				

Gerhardt hat ebenfalls den Wasserstoffgehalt bestimmt und fand, dafs es zwei Aeq. enthält, die nur bei einer Temperatur von 160° C. ausgetrieben werden. Im Widerspruch mit dieser Angabe haben wir gefunden, dafs dieses Salz sowohl, als die Jod-, Bromwasserstoffverbindung und die schwefelsauren und phosphorsauren Salze des Strychnins all' ihr Krystallwasser über Schwefelsäure im luftleeren Raum verlieren.

---

*) Diese Annalen Bd. 26, S. 30.

**) Recherches sur la classification chimique, par M. Gerhardt p. 51.

Bromwasserstoffsaures Strychnin.

Es wird dargestellt, indem man Strychnin in Bromwasserstoffsäure auflöst und aus Wasser krystallisiren läfst :

I. 0,2288 Grm. Substanz gaben 0,5104 Kohlensäure und 0,1154 Wasser.

II. 0,6248 Grm. Substanz gaben 0,2802 Bromsilber.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	60,83	»
Wasserstoff	5,60	»
Brom	»	18,69,

entsprechend der Formel :

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ H\ Br.$$

		berechnet		gefunden
42 Aeq.	Kohlenstoff	252,00	60,97	60,83
23 »	Wasserstoff	23,00	5,56	5,60
2 »	Stickstoff	28,00	6,78	»
4 »	Sauerstoff	32,00	7,76	»
1 »	Brom	78,26	18,93	18,69
1 »	Bromwasserstoffs. Strychnin	413,26	100,00.	

Jodwasserstoffsaures Strychnin

wird dargestellt wie das salzsaure. Es ist eins der unlöslichsten Salze des Strychnins. Beim Reinigen mufs der Ueberschufs von Jodwasserstoffsäure auf's Schnellste ausgewaschen werden, denn es bilden sich, wenn das Salz der Luft ausgesetzt wird, Zersetzungsproducte, die wir in einer späteren Mittheilung berühren werden.

I. 0,3269 Grm. Substanz gaben 0,6546 Kohlensäure und 0,1482 Wasser.

II. 0,3294 Grm. Substanz gaben 0,6595 Kohlensäure und 0,1489 Wasser.

III. 0,4736 Grm. Substanz gaben 0,2396 Jodsilber.

IV. 0,3576 » » » 0,1808 »

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	54,61	54,60	»	»
Wasserstoff	5,03	5,02	»	»
Jod	»	»	27,00	27,24.

Diese Werthe stimmen mit der Formel :

$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4$, H J überein.

		berechnet		Mittel der Versuche	Regnault *)
42 Aeq.	Kohlenstoff	252,00	54,62	54,60	55,08
23 »	Wasserstoff	23,00	4,98	5,02	»
2 »	Stickstoff	28,00	6,07	»	»
4 »	Sauerstoff	32,00	6,95	»	»
1 »	Jod	126,36	27,38	27,12	26,12
1 »	Jodwasserstoffs. Strychnin	461,36	100,00.		

Schwefelcyanwasserstoffsaures Strychnin.

Dieses Salz ist kürzlich in einer Abhandlung von Dollfus **) beschrieben worden, welcher sich auf den Vorschlag des Professor Will der Unlöslichkeit des Schwefelcyansilbers zur Bestimmung der Aequivalente verschiedener organischer Basen bediente. Wir untersuchten ebenfalls diese Verbindung. Unsere Analyse, mit zwei verschiedenen Producten gemacht, weicht unbedeutend von den Zahlen des Hrn. Dollfus ab, und das Aequivalentgewicht, welches wir aus unseren Bestimmungen der Schwefelcyanwasserstoffsäure ableiteten, stimmt fast mit der berechneten Zahl überein.

Da Strychnin in Wasser sehr schwer löslich ist, so bestimmten wir es unmittelbar in diesem Salz. Es wurde mit Ammoniak gefällt, auf einem gewogenen Filter gesammelt und

*) Diese Annalen Bd. XXVI, S. 20.

**) Ebendaselbst Bd. LXV, S. 212.

bei 100° C. getrocknet. Wir erhielten so ein ziemlich genaues Resultat und bedienten uns dieser Methode bei der Analyse mehrerer andern Salze des Strychnins.

I. 0,3704 Grm. Substanz gaben 0,9090 Kohlensäure und 0,1975 Wasser.

II. 0,2398 Grm. Substanz gaben 0,1013 Schwefelcyansilber.

III. 0,5377 Grm. Substanz gaben 0,2260 Schwefelcyansilber und 0,4563 Strychnin.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	66,93	»	»
Wasserstoff	5,92	»	»
Schwefelcyanwasserstoffsäure	»	15,00	14,93
Strychnin	»	»	84,86.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$C_{44}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ H\ Cy\ S_2.$$

		berechnet		gefunden A. u. N.	gefunden Dollfus
44 Aeq.	Kohlenstoff	264	67,17	66,93	67,70
23 »	Wasserstoff	23	5,85	5,92	6,39
3 »	Stickstoff	42	10,68	»	»
4 »	Sauerstoff	32	8,15	»	»
2 »	Schwefel	32	8,15	»	»
1 »	Schwefelcyanwasserstoffs. Strychnin	393	100,00.		

		berechnet		gefunden A. u. N.	gefunden Dollfus
1 »	Strychnin	334	84,98	84,86	»
1 »	Schwefelcyanwasserstoffsäure	59	15,02	14,96	14,45
		393	100,00	99,82.	

Das Aequivalentgewicht des Strychnins ergiebt sich aus dieser Analyse wie folgt :

	I.	II.
Aus der Schwefelcyanwasserstoffsäurebestimmung abgeleitetes Aequivalent	334,3	336,1

Mittel 335,7

Theoretisches Aequivalent 334,0.

Neutrales schwefelsaures Strychnin.

Es wird dargestellt, indem man verdünnte Schwefelsäure mit fein gepulvertem Strychnin sättigt. Es krystallisirt in grofsen vierseitigen Prismen, die sich gegen Reagenspapier neutral verhalten.

I. 0,2905 Grm. Substanz gaben 0,6996 Kohlensäure und 0,1615 Wasser.

II. 0,3889 Grm. Substanz gaben 0,1184 schwefels. Baryt.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	65,68	»
Wasserstoff	6,17	»
»	»	12,79,

entsprechend der Formel :

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ H\ SO_4.$$

	berechnet		gefunden	
			A. u. N.	Regnault
42 Aeq. Kohlenstoff	252	65,80	65,68	65,34
23 » Wasserstoff	23	6,01	6,17	6,10
2 » Stickstoff	28	7,31	»	»
8 » Sauerstoff	64	16,71	»	»
1 » Schwefel	16	4,17	»	»
1 » Schwefels. Strychnin	383	100,00.		

	berechnet		gefunden
1 Aeq. Strychnin	334	87,22	»
1 » Schwefelsäurehydrat	49	12,78	12,79
1 » Schwefelsaures Strychnin	383	100,00.	

Saures schwefelsaures Strychnin.

Es wird gebildet, wenn man dem vorhergehenden Salz verdünnte Schwefelsäure zusetzt. Es krystallisirt in langen dünnen Nadeln und reagirt sehr sauer. Die Analyse wurde mit zwei verschiedenen Producten gemacht.

I. 0,3589 Grm. Substanz gaben 0,7729 Kohlensäure und 0,1885 Wasser.

II. 0,3071 Grm. Substanz gaben 0,1642 schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	58,73	»
Wasserstoff	5,83	»
Schwefelsäurehydr.	»	22,46.

Der Formel :

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ H\ SO_4,\ H\ SO_4$$

entsprechen folgende Werthe :

		berechnet		gefunden
42 Aeq.	Kohlenstoff	252	58,33	58,73
24 »	Wasserstoff	24	5,56	5,83
2 »	Stickstoff	28	6,48	»
12 »	Sauerstoff	96	22,22	»
2 »	Schwefel	32	7,41	»
		432	100,00.	

		berechnet		gefunden
1 Aeq.	Strychnin	334	77,30	»
2 »	Schwefelsäurehydrat	98	22,70	22,46
1 »	Saures Schwefels. Strychnin	432	100,00.	

Der geringe Ueberschufs an Kohlenstoff und Wasserstoff und der Fehler an Schwefelsäure kommt von der Gegenwart einer geringen Menge der neutralen Schwefelsäureverbindung in der zur Bestimmung angewandten Substanz, da es sehr schwer ist, dieses Salz vollständig von dem sauren zu trennen.

Salpetersaures Strychnin.

Wenn man feingepulvertes Strychnin in Salpetersäure mäfsig erhitzt, die man bis zu schwach saurem Geschmack verdünnt hat, so löst sich die Basis und die Lösung setzt beim Abkühlen schöne farblose Nadeln von salpetersaurem Strychnin ab. Wendet

man die Salpetersäure zu concentrirt an, so nimmt die Lösung beim Erhitzen sogleich eine gelbe Farbe an; die Verbindung, die entsteht, ist kein Strychninsalz mehr, sondern das salpetersaure Salz einer Basis, welche die Elemente der Untersalpetersäure an der Stelle des Wasserstoffs enthält und die wir später genauer beschreiben werden. Die Existenz einer sauren Salpetersäure-Verbindung des Strychnins ist in Liebig's „Traité de chimie organique" erwähnt, allein wir waren nicht im Stande, sie darzustellen. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Bildung der eben erwähnten Nitrobasis die Annahme eines sauren Salzes veranlafst hat.

0,3168 Grm. salpetersaures Strychnin gaben bei der Verbrennung 0,7365 Kohlensäure und 0,1668 Wasser.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	63,40
Wasserstoff	5,85.

Die Formel :

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ H\ NO_6$$

entspricht folgenden Werthen :

		berechnet		gefunden	
				A. u. N.	Regnault *)
42 Aeq.	Kohlenstoff	252	63,47	63,40	63,10
23 „	Wasserstoff	23	5,79	5,85	5,89
3 „	Stickstoff	42	10,58	„	„
10 „	Sauerstoff	80	20,16	„	„
1 „	Salpeters. Strychnin	397	100,00.		

Chromsaures Strychnin.

Es bildet sich als ein gelblichbrauner Niederschlag, wenn eine Lösung von neutralem chromsaurem Kali zu salzsaurem Strychnin gegossen wird. Der Niederschlag, befreit von der

*) Diese Annalen Bd. XXVI, S. 35.

Mutterlauge, ist in heifsem Wasser löslich. Die Lösung setzt beim Kühlwerden das Salz in schönen orangegelben Nadeln ab, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind; sie reagiren neutral und lassen sich bei 100° trocknen. Es existirt auch ein doppeltchromsaures Salz, welches wir indessen nicht analysirt haben.

0,3037 Grm. des chromsauren Salzes gaben 0,0613 Chromoxyd, entsprechend 15,34 pC.

Diese Zahl führt zu der Formel :

$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4, H\ C_2\ O_4.$

		berechnet		gefunden
1 Aeq.	Strychnin	334,00	84,53	„
1 „	Chromsäurehydrat	61,15	15,47	15,34
1 „	Chromsaures Strychnin	395,15	100,00.	

Neutrales oxalsaures Strychnin.

Beim Neutralisiren der Oxalsäure durch Strychnin. Gegen Reagenspapier ist es neutral.

0,4731 Grm. Substanz gaben 0,4162 Strychnin und 0,0624 kohlensauren Kalk.

In 100 Theilen :

Strychnin	87,98
Oxalsäurehydrat	11,86,

entsprechend der Formel :

$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4, H\ C_2\ O_4.$

		berechnet		gefunden
1 Aeq.	Strychnin	334	88,13	87,98
1 „	Oxalsäure	45	11,87	11,86
1 „	Oxalsaures Strychnin	379	100,00	99,84

Saures oxalsaures Strychnin

wird erhalten, wenn man Oxalsäure im Ueberschufs dem neutralen Salze zufügt. Es reagirt sauer.

0,2610 Grm. Substanz gaben 0,2054 Strychnin und 0,0604 kohlensauren Kalk.

In 100 Theilen :

Strychnin	78,69
Oxalsäurehydrat	20,82,

entsprechend der Formel :

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ H\ C_2\ O_4,\ H\ C_2\ O_4.$$

		berechnet		gefunden
1 Aeq.	Strychnin	334	78,77	78,69
2 »	Oxalsäurehydrat	90	21,23	20,82
1 »	Saures Oxalsaures Strychnin	424	100,00	99,51

Saures weinsaures Strychnin.

Dieses Salz bildet sich, wenn man Strychnin im Ueberschufs in Weinsäure löst. Es krystallisirt in Nadeln, welche auf Reagenspapier eine saure Reaction ausüben.

I. 0,4225 Grm. Subst. gaben 0,2904 Strychnin oder 68,73 pC.
II. 0,2222 » » » 0,1527 » » 68,74 »

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ H_2\ C_8\ H_4\ O_{12}.$$

		berechnet		gefunden
1 Aeq.	Strychnin	334	69,00	68,735
1 »	Weinsäurehydrat	150	31,00	»
1 »	Weinsaures Strychnin	484	100,00.	

Neutrales weinsaures Strychnin.

Es wird erhalten, wenn man Strychnin in einer Lösung des sauren Salzes auflöst. Es ist neutral.

0,4416 Grm. Subst. gaben 0,3595 Strychnin oder 81,40 pC.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$2\ (C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4),\ H_2\ C_8\ H_4\ O_{12}.$$

	berechnet		gefunden
2 Aeq. Strychnin	668	81,66	81,40
1 » Weinsäurehydrat	150	18,34	»
1 » Neutrales Weinsaures Strychnin	818	100,00.	

Wir bemühten uns, eine Doppelverbindung mit Strychnin, Kali und Weinsäure darzustellen, indem wir Strychnin in einer wässerigen Lösung von saurem weinsaurem Kali zum Sieden erhitzten, allein statt des Doppelsalzes erhielten wir neutrales weinsaures Kali und saures weinsaures Strychnin, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2\,(K\,H\,\overline{T}) + 2\,C_{42}\,H_{22}\,N_2\,O_4 = K_2\,\overline{T} + (H,\,C_{42}\,H_{22}\,N_2\,O_4)\,H\,\overline{T}\,^*).$$

Die in der Analyse des sauren weinsauren Strychnins unter II. angeführten Zahlen wurden mit einem auf diese Art dargestellten Salze erhalten.

Strychninplatinchlorid.

Man erhält diese Verbindung, wenn man Platinchlorid einer salzsauren Strychninlösung zusetzt, in Gestalt eines gelblich weifsen Niederschlags, fast unlöslich in Wasser und Aether und schwerlöslich in siedendem verdünntem Alkohol. Krystallisirt sieht es aus wie Musivgold.

Die Verbindung ist löslich in concentrirter Salpetersäure; es entsteht dabei ein neues Platinsalz, auf das wir später zurückkommen werden. Die folgenden Bestimmungen sind alle mit Salzen von besonderer Darstellung gemacht und bei 100° getrocknet, bei welcher Temperatur diese Verbindung kein Wasser zurückbehält.

I. 0,2850 Grm. Substanz gaben 0,4874 Kohlensäure und 0,1157 Wasser.

II. 0,4204 Grm. Substanz gaben 0,7205 Kohlensäure und 0,1660 Wasser.

III. 0,7252 Grm. Substanz gaben 0,1312 Platin.

IV. 0,6854 » » » 0,1244 »

*) $\overline{T} = C_8\,H_4\,O_{12}$.

V. 0,6053 Grm. Substanz gaben 0,1100 Platin.
VI. 0,4918 » » » 0,0897 »
VII. 0,5084 » » » 0,0918 »
VIII. 0,7479 » » » 0,1365 »
IX. 0,3122 » » » 0,0567 »
X. 0,3146 » » » 0,0573 »
XI. 0,4432 » » » 0,0809 »
XII. 1,1571 » » » 0,2104 »

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	46,64	46,72	»	»	»	»
Wasserstoff	4,51	4,38	»	»	»	»
Platin	»	»	18,09	18,15	18,16	18,23

	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Platin	18,05	18,22	18,16	18,21	18,25	18,18.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2,$$

wie man aus folgender Zusammenstellung sieht (der wir Liebig's *) und Gerhardt's **) Analysen beifügen) :

		berechnet		Mittel d. Versuche A. u. N.	Liebig	gefunden Gerhardt
42 Aeq.	Kohlenstoff	252,00	46,65	46,69	»	»
23 »	Wasserstoff	23,00	4,26	4,44	»	»
2 »	Stickstoff	28,00	5,18	»	»	»
4 »	Sauerstoff	32,00	5,93	»	»	»
3 »	Chlor	106,50	19,72	»	»	»
1 »	Platin	98,68	18,26	18,16	17,84	17,85
1 »	Strychnin-platinchlorid	540,18	100,00.			

*) Diese Annalen Bd. 26, S. 57.

**) Classification chimique des substances organique par M. Gerhardt p. 51.

Liebig's schöne Methode der Bestimmung der Aequivalentgewichte von organischen Basen vermittelst ihrer Doppelverbindungen mit Platinchlorid ist die genaueste und eleganteste, die man sich möglicher Weise denken kann, allein wenn die Analyse nicht mit hinreichenden Sorgfalt angestellt wird, so kann man leicht zu einem falschen Ausdruck kommen. Wenn dem Experimentator nur ein oder zweihundert Milligramme Substanz zu Gebote stehen, so macht ein Fehler von 1 oder 2 Milligrammen im Gewicht des Metalls im Resultat einen Unterschied von 4—6 Zehntel Procent, was auf die Formel des Körpers einen wesentlichen Einflufs übt. In drei Bestimmungen von Liebig finden wir einen Unterschied von 0,4 pC. : er erhielt in zwei Fällen 17,7 und in dem dritten 18,1 pC. Dieser letztere Versuch stimmt genau mit dem Resultat unserer 10 Versuche, die zwischen 18,05 und 18,2 schwanken. Gerhardt's Platinbestimmung neigt sich mehr zu den niedrigern von Liebig.

Strychningoldchlorid.

Setzt man Goldchlorid zu einer Lösung von salzsaurem Strychnin, so entsteht ein voluminöser, hellgelber Niederschlag des Doppelsalzes. Man reinigt ihn durch schnelles Auswaschen mit kaltem Wasser und Krystallisirenlassen aus Alkohol. In siedendem Wasser zersetzt sich die Verbindung und metallisches Gold scheidet sich ab. Aus einer alkoholischen Lösung krystallisirt sie in hellorangefarbigen Krystallen, welche sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen lassen.

I. 0,3102 Grm. Substanz gaben 0,4246 Kohlensäure und 0,0995 Wasser.

II. 0,3756 Grm. Substanz gaben 0,1095 Gold.

III. 0,1516 „ „ „ 0,0441 „

IV. 0,4334 „ „ „ 0,1266 „

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	37,33	»	»	»
Wasserstoff	3,55	»	»	»
Gold	»	29,15	29,09	29,21,

entsprechend der Formel :

$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_2,\ H\ Cl,\ Au\ Cl_3.$

		berechnet		Mittel der Versuche
42 Aeq.	Kohlenstoff	252,00	37,41	37,33
22 „	Wasserstoff	23,00	3,42	3,55
2 „	Stickstoff	28,00	4,15	»
4 „	Sauerstoff	32,00	4,75	»
4 „	Chlor	142,00	21,08	»
1 „	Gold	196,66	29,19	29,15
1 „	Strychningoldchlorid	673,66	100,00.	

Strychninpalladiumchlorür.

Man erhält es als eine braune flockige Masse, wenn man Palladiumchlorid einer salzsauren Lösung von Strychnin zusetzt. Es ist löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus der siedenden Lösung beim Abkühlen in dunkelbraunen Nadeln. Man kann es bei 100° ohne Zersetzung trocknen; einer hohen Temperatur ausgesetzt hinterläfst es metallisches Palladium.

I. 0,4437 Grm. Substanz gaben 0,0512 Palladium.

II. 0,3121 » » » 0,0358 »

In Procenten :

	I.	II.
Palladium	11,50	11,47.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ H\ Cl,\ Pd\ Cl.$

		berechnet		Mittel d. Vers.
42 Aeq.	Kohlenstoff	252,00	54,87	»
23 „	Wasserstoff	23,00	5,01	»
2 „	Stickstoff	28,00	6,08	»
4 „	Sauerstoff	32,00	7,00	»
2 „	Chlor	71,00	15,45	»
1 „	Palladium	53,27	11,59	11,50
1 „	Strychninpalladiumchlorid	459,27	100,00.	

Strychninquecksilberchlorid.

Wenn man einer Lösung von Strychnin in verdünntem Alkohol einen Ueberschufs von Quecksilberchlorid zusetzt, so bildet sich sogleich ein weifser, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist und daher leicht ausgewaschen werden kann. Diese Verbindung wurde, wie auch alle folgenden, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, und zwar in einem Verbrennungsrohr, an dessen Vordertheil eine Kugel für die Aufnahme des Quecksilbers ausgeblasen war, wie es einer von uns *) bei der Analyse einer Doppelverbindung von Caffeïn und Quecksilber beschrieben hat, so dafs Wasserstoff, Kohlenstoff und Quecksilber in einer Verbrennung bestimmt wurden.

I. 0,4815 Grm. Substanz gaben 0,7330 Kohlensäure, 0,1636 Wasser und 0,1595 Quecksilber.

II. 0,4360 Grm. Substanz gaben 0,2070 Chlorsilber oder 0,0512 Chlor.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	41,52	„
Wasserstoff	3,77	„
Quecksilber	33,12	„
Chlor	„	11,74.

entsprechend der Formel :

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ 2\ Hg\ Cl.$$

		Theorie		Versuch
42 Aeq.	Kohlenstoff	252,00	41,64	41,52
22 „	Wasserstoff	22,00	3,63	3,77
2 „	Stickstoff	28,00	4,63	„
4 „	Sauerstoff	32,00	5,29	„
2 „	Chlor	71,00	11,73	11,74
2 „	Quecksilber	200,14	33,08	33,12
1 „	Strychninquecksilberchlorid	605,14	100,00.	

*) Journ. Chem. Soc. London Vol. III, p. 321.

Dieser Körper gleicht demnach in seiner Zusammensetzung den von Professor Hofmann beschriebenen Anilin- und Leucolinverbindungen.

Schwefelsaures Strychninquecksilberchlorid.

Löst man die eben beschriebene Verbindung in Schwefelsäure, so erhält man einen unvollkommen krystallinischen Körper von übrigens vollkommen bestimmter Natur, der aus der ursprünglichen Verbindung und einem Aequivalent Schwefelsäurehydrat besteht. Seine Formel ist :

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ H\ SO_4,\ 2\ Hg\ Cl,$$

wie sich beim Vergleiche folgender Bestimmung mit den theoretischen Zahlen ergiebt.

0,2535 Grm. Substanz gaben 0,0439 schwefelsauren Baryt, entsprechend 7,27 pC.

		berechnet		gefunden
1 Aeq.	Strychnin	334,00	51,09	„
1 „	Schwefelsäurehydrat	49,00	7,49	7,27
2 „	Chlor	71,00	10,85	„
2 „	Quecksilber	200,14	30,57	„
1 „	Schwefels. Strychninquecksilberchlorid	654,14	100,00.	

Chlorwasserstoffsaures Strychninquecksilberchlorid

wird dargestellt durch Lösung von Strychninquecksilberchlorid in Chlorwasserstoffsäure, oder durch Zusatz einer Lösung Quecksilberchlorid zu chlorwasserstoffsaurem Strychnin. Es ist schwer in Wasser, aber leicht in Weingeist löslich und krystallisirt aus der siedenden Lösung beim Abkühlen.

I. 0,4968 Grm. Substanz gaben 0,7175 Kohlensäure, 0,1735 Wasser und 0,1559 Quecksilber.

II. 0,2990 Grm. Substanz gaben 0,2007 Chlorsilber oder 0,0496 Chlor.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	39,38	„
Wasserstoff	3,88	„
Quecksilber	31,38	„
Chlor	„	16,59,

entsprechend der Formel :

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ H\ Cl,\ 2\ Hg\ Cl.$$

		berechnet		gef.
42 Aeq.	Kohlenstoff	252,00	39,27	39,38
23 „	Wasserstoff	23,00	3,58	3,88
2 „	Stickstoff	28,00	4,36	„
4 „	Sauerstoff	32,00	4,98	„
3 „	Chlor	106,50	16,61	16,59
2 „	Quecksilber	200,14	31,20	31,38
1 „	Chlorwasserstoffs. Strychnin-quecksilberchlorid	641,64	100,00.	

Die Lösungen der beiden letzten Verbindungen geben mit Ammoniak einen weifsen Niederschlag. Es schien unter diesen Umständen nicht unwahrscheinlich, dafs sich ein neues basisches Atom, Strychnin und Quecksilberchlorid enthaltend, gebildet habe. Um darüber Gewifsheit zu erhalten, wurde ein Platinsalz des Niederschlags dargestellt und analysirt. Dieses Salz gab 18,1 pC. Platin; der Niederschlag bestand also nur aus Strychnin. Das Quecksilber wurde in diesem Fall nicht als Quecksilberchloramid niedergeschlagen, sondern blieb als eine Doppelverbindung von Chlorammonium und Quecksilberchlorid, Hg Cl, NH_4 Cl, in Lösung.

Strychninquecksilbercyanid.

Dieser Körper wurde auf dieselbe Art, wie das Strychninquecksilberchlorid gewonnen. Er ist in Wasser und Alkohol löslicher als dieses und krystallisirt in deutlichen kleinen Prismen. Er ist unlöslich in Aether und läfst sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen.

0,4098 Grm. Substanz gaben 0,7055 Kohlensäure, 0,1395 Wasser und 0,1400 Quecksilber.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	46,96
Wasserstoff	3,78
Quecksilber	34,16,

entsprechend der Formel :

$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ 2\ Hg\ Cy.$

			berechnet		gefunden
46	Aeq.	Kohlenstoff	276,00	47,08	46,96
22	„	Wasserstoff	22,00	3,75	3,78
4	„	Stickstoff	56,00	9,59	„
4	„	Sauerstoff	32,00	5,46	„
2	„	Quecksilber	200,14	34,12	34,16
1	„	Strychninqueck-silbercyanid	586,14	100,00.	

Chlorwasserstoffsaures Strychninquecksilbercyanid.

Brandes *) hat eine Verbindung beschrieben, die entsteht, wenn man eine Lösung von salzsaurem Strychnin einer Lösung von Cyanquecksilber zusetzt. Er erhielt die Formel :

$C_{44}\ H_{24}\ N_2\ O_4,\ 4\ Hg\ Cy.$

Wir stellten nach der Methode dieses Chemikers die Verbindung dar und analysirten dieselbe.

0,4356 Grm. Substanz gaben 0,8390 Kohlensäure und 0,0881 Quecksilber.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	52,53
Quecksilber	20,20,

entsprechend der Formel :

$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,\ H\ Cl,\ Hg\ Cy.$

*) Diese Annalen Bd. LXVI, S. 267.

		berechnet		gefunden
44 Aeq.	Kohlenstoff	264,00	53,16	52,53
23 „	Wasserstoff	23,00	4,63	„
3 „	Stickstoff	42,00	8,46	„
4 „	Sauerstoff	32,00	6,45	„
1 „	Chlor	35,50	7,15	„
1 „	Quecksilber	100,07	20,15	20,20
1 „	Salzs. Strychnin-quecksilbercyanid	496,57	100,00.	

Es wird hiernach wahrscheinlich, dafs sich das Strychnin in verschiedenen Verhältnissen mit Cyanquecksilber verbindet.

Aufser den hier beschriebenen Verbindungen des Strychnins haben wir noch jene mit den Säuren des Phosphors und Arseniks untersucht und bemerkenswerthe Resultate erhalten, besonders bei der Verbindung mit dem Hydrat der Metaphosphorsäure. Wir werden eine genaue Beschreibung dieser Verbindung in einer besonderen Abhandlung geben.

Das Strychnin bildet auch mit Platinchlorür, Quecksilberjodid und salpetersaurem Quecksilberoxydul schwerlösliche Verbindungen, die wir indessen nicht quantitativ untersucht haben.

Wir geben hier noch eine übersichtliche Tabelle der vor uns analysirten Strychninverbindungen:

Strychnin	$C_{42}H_{22}N_2O_4$
Chlorwasserstoffs. Strychnin	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, H Cl
Bromwasserstoffs. Strychnin	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, H Br
Jodwasserstoffs. Strychnin .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, H J
Schwefelcyanwasserstoffs. Strychnin	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, H Cy S_2
Neutral. schwefels. Strychnin	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, H SO_4
Saures schwefels. Srychnin .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, 2 H SO_4
Salpetersaures Strychnin .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, H NO_6
Chromsaures Strychnin . .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, H Cr O_4
Neutrales Oxals. Strychnin .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, H C_2O_4

Saures Oxals. Strychnin . .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, HC_2O_4
Neutrales weins. Strychnin .	$2\,C_{42}H_{22}N_2O_4$, $H_2C_8H_4O_{12}$
Saures weins. Strychnin .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, $H_2C_8H_4O_{12}$
Strychninplatinchlorid . . .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl, $PtCl_2$
Strychningoldchlorid . . .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl, $AuCl_3$
Strychninpalladiumchlorür .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, HCl, $PtCl$
Strychninquecksilberchlorid .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, $2\,HgCl$
Schwefelsaures Strychninquecksilberchlorid . . .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, $2\,HgCl$, HSO_4
Chlorwasserstoffs. Strychninquecksilberchlorid . . .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, $2\,HgCl$, HCl
Strychnincyanquecksilber .	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, $2\,HgCy$
Chlorwasserstoffs. Strychnincyanquecksilber	$C_{42}H_{22}N_2O_4$, $HgCy$, HCl.

Alle diese Analysen ergaben für das Strychnin die Formel:

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4,$$

welche zuletzt von Regnault aufgestellt, von Gerhardt aber zu:

$$C_{44}\ H_{24}\ N_2\ O_4$$

umgeändert und neuerlich in dieser veränderten Form ziemlich allgemein angenommen wurde. Die Analysen des jodwasserstoffsauren, schwefelsauren und salpetersauren Strychnins von Regnault entsprechen ebenfalls alle genau der Formel: $C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4$, wie man aus den immer beigefügten Zahlen desselben ersehen kann. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen im Strychnin selbst fielen indessen niedriger aus, als es diese Formel zuläfst.

Wir fügen hinzu, dafs das Studium einer Reihe von Substitutions- und Zersetzungsproducten des Strychnins, mit welchen wir in dem Gange der Untersuchung bekannt wurden, das Resultat unserer Analyse des Strychnins und seiner Salze vollkommen bestätigt, so dafs wir unbedenklich die Formel:

$$C_{42}\ H_{22}\ N_2\ O_4$$

als den richtigen Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Basis annehmen.

Schliefslich sprechen wir Herrn Professor Hofmann unsern Dank aus für die mannigfache Unterstützung, die er uns in dem Verlauf dieser Untersuchung zu Theil werden liefs.

Untersuchungen über die Amylreihe;

von *Heinrich Medlock.*

Gelesen vor der Chem. Soc. in London.

II.

Amylurethan.

Der ursprüngliche Gegenstand meiner Untersuchungen über die Einwirkung der Chlorkohlensäure auf Fuselöl war die Bildung und Erforschung einer Verbindung, die derjenigen entspräche, welche Dumas *) bei der Behandlung von Chlorkohlensäureäther mit einer wässerigen Lösung von Ammoniak erhalten und Urethan genannt hat.

In einer vor Kurzem der Chemical Society **) mitgetheilten Arbeit beschrieb ich die Resultate einiger Versuche, welche die Existenz eines dem chlorkohlensauren Aethyloxyd entsprechenden Gliedes der Amylreihe anzudeuten schienen, obgleich die fragliche Verbindung von sehr unbeständiger Natur war. Sie zersetzte sich in Gegenwart von Wasser äufserst schnell in kohlensaures Amyloxyd unter Entwicklung von Kohlensäure und Salzsäure. Wiederholte Versuche zeigten, dafs diese Verbindung nicht ohne theilweise Zersetzung erhitzt werden konnte. Bei Behandlung derselben mit Ammoniak in der Wärme bildete

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. LIV, p. 225.

**) Quarterly Journ. Chem. Soc. Vol. I, p. 368.

sich reichlich Salmiak, nebst einer kleinen Menge einer fettigen Substanz, die mit grofser Leichtigkeit krystallisirte. Der gröfste Theil meines chlorkohlensauren Amyloxyds indessen war offenbar durch die vereinigte Wirkung von Hitze und Feuchtigkeit zersetzt worden, so dafs die erhaltene Menge der krystallisirten Verbindung zu klein war, um durch die Analyse oder das Studium ihrer Zersetzungsproducte ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Nur die Analogie erlaubte mir den Schlufs, dafs es das Urethan der Amylreihe sey.

Es schien sehr wahrscheinlich, dafs man mit Vermeidung auch der geringsten Spur von Feuchtigkeit das chlorkohlensaure Amyloxyd, und dann bei der Behandlung mit Ammoniak auch das Urethan erhalten könne. Bei der Wiederholung des Versuchs wurde vollkommen reines Fuselöl in einen Glasballon von 60 Litres Voluminhalt gebracht, der mit trocknem chlorkohlensaurem Gas gefüllt war. Die Absorption ging schnell vor sich, wie man aus der erhöhten Temperatur sehen konnte und die Flüssigkeit nahm eine schöne Bernsteinfarbe an. Nach einer Viertelstunde wurde Luft zugelassen, um das absorbirte Gas zu ersetzen und ein Theil der Flüssigkeit sogleich in eine vollkommen trockne Retorte gebracht und der Destillation unterworfen. Bei 180° fing sie an zu sieden, während der Thermometer schnell auf 224° stieg und diese Höhe ziemlich constant beibehielt. Die bei dieser Temperatur übergegangene Flüssigkeit sowohl, als auch die in der Retorte zurückgebliebene, wurde bei Zusatz von Ammoniak nicht mehr fest und zeigte so, dafs eine Zersetzung stattgefunden hatte. Die Leichtigkeit, mit welcher meine früheren Darstellungen sich zersetzt hatten, der eigenthümliche Geruch der Flüssigkeit und ihr beständiger Siedepunkt, liefsen mir keinen Zweifel, dafs sie durch die Einwirkung der Hitze auf die chlorkohlensaure Verbindung entstandenes kohlensaures Amyloxyd sey. Es ergiebt sich hieraus,

dafs das chlorkohlensaure Amyloxyd nicht vollkommen rein erhalten werden kann.

Die Zersetzung des chlorkohlensauren in kohlensaures Amyloxyd, Kohlensäure und Salzsäure, in Gegenwart von Wasser, ist leicht zu erklären. Allein bei dem eben beschriebenen Versuch war das Wasser mit der gröfsten Sorgfalt ausgeschlossen. Der zur Bildung von Salzsäure und Kohlensäure nöthige Wasserstoff und Sauerstoff mufsten daher von der Substanz selbst genommen seyn. Diese Ansicht wird unterstützt durch die grofse Menge verkohlter Substanz, die nach der Destillation in der Retorte zurückblieb.

Bei der Behandlung des nicht erhitzten Theils des chlorkohlensauren Amyloxyds mit einer wässerigen Ammoniaklösung gerieth das Ganze in Wallung und zeigte dadurch eine mächtige Umsetzung an. Die ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche gestand beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche durch Druck zwischen Filtrirpapier von dem anhängenden Fuselöl und durch Waschen mit destillirtem Wasser, bis mit Silbersalz kein Niederschlag mehr entstand, von dem Salmiak befreit wurde.

Folgende Gleichung zeigt die hierbei vor sich gegangene Umsetzung:

$$\underbrace{C_{10}H_{11}O, C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chlorkohlensaures Aethyloxyd.}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{10}H_{11}O, C_2\left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Amylurethan.}} + NH_4Cl$$

Das Amylurethan, wie ich diese Verbindung nennen will, ist löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, aus dem es beim Abkühlen in schönen seidenglänzenden irisirenden Nadeln krystallisirt. Es wird bei 60° flüssig und geht bei 220° ohne Veränderung über, wobei sich das Destillat als fettige krystallinische Masse in dem Hals der Retorte festsetzt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. 0,4940 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,9983 Kohlensäure und 0,4418 Wasser.

II. 0,3540 Grm. Substanz gaben 0,6050 Platinchloridammonium.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$C_{10}\,H_{11}\,O,\,C_2\,\left\{\begin{matrix}O_3\\NH_4\end{matrix}\right.$$

			berechnet		gefunden
12	Aeq.	Kohlensäure	72	54,96	55,11
13	»	Wasserstoff	13	9,92	9,93
4	»	Sauerstoff	32	24,43	»
1	»	Stickstoff	14	10,69	10,70
1	»	Amylurethan	131	100,00.	

Bei der Destillation mit kaustischem Baryt zersetzt sich das Amylurethan in Ammoniak und Kohlensäure, nebst einem öligen Product, das den charakteristischen Geruch des Fuselöls und einen Siedepunkt von ungefähr 132°, den des reinen Amyloxydhydrats, besitzt. In diesem Fall wird das zur Umsetzung nöthige Wasser ebenfalls durch die vollständige Zerstörung eines Theils der Substanz selbst geliefert.

Schwefelsäure löst das Amylurethan in der Kälte vollständig, ohne selbst nach der Berührung von einigen Tagen irgend eine Einwirkung darauf zu äufsern. Setzt man Wasser zu, so trennen sich beide Substanzen wieder, indem das Amylurethan auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine krystallinische Haut bildet. Wird die Lösung erhitzt, so entsteht Amylschwefelsäure und Ammoniak unter Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure.

Die Analyse des Barytsalzes gab folgende Zahlen:

0,2530 Grm., im luftleeren Raum getrocknet, gaben 0,1210 schwefelsauren Baryt oder 0,0712 Barium, entsprechend der Formel: $Ba\,SO_4,\,C_{10}\,H_{11}\,SO_4 + HO$.

			berechnet		gefunden
10	Aeq.	Kohlensäure	60,00	24,52	»
12	»	Wasserstoff	12,00	4,90	»
9	»	Sauerstoff	72,00	29,43	»
2	»	Schwefel	32,00	13,09	»
1	»	Barium	68,64	28,06	28,14
1	»	Barytsalz	244,64	100,00.	

Die Ansichten der Chemiker über die Constitution der Urethane sind getheilt; einige nehmen in diesen Verbindungen die Existenz einer besonderen Säure, der Carbaminsäure, an und wenn man diesen folgt, so würden die Urethane als die carbaminsauren Verbindungen des Methyl-, Aethyl- und Amyloxyds betrachtet werden müssen. Andre halten sie für Kohlensäureäther, in Verbindung mit den Elementen von Carbamid. Die schöne Arbeit des Hrn. Wurtz schien uns einen neuen Gesichtspunkt zu eröffnen. Die Entdeckung des Methylamins und Aethylamins und die merkwürdige Analogie dieser Basen mit dem Anilin machen es wahrscheinlich, dafs spätere Untersuchungen eine ähnliche Reihe von Abkömmlingen dieser neuen Basen kennen lehren werden, wie sie bei dem Anilin aufgefunden worden sind. In der That sind in der Methylamin- und Aethylaminreihe die dem Carbanilid und Carbanilamid entsprechenden Verbindungen bereits dargestellt worden. Nun stimmen aber die der Anthranil- oder Carbanilsäure entsprechenden Verbindungen in den neuen Alkalireihen vollkommen mit den Formeln der verschiedenen Urethane überein :

Anilin . . . . . $C_{12} H_7 N$

Anthranilsäure $C_{14} H_7 NO_4 = C_{12} H_7 N + 2 CO_2$

Aethylamin . . . . . $C_4 H_7 N$

Urethan . . $C_6 H_7 NO_4 = C_4 H_7 N + 2 CO_2$

Amylamin . . . . . $C_{10} H_{13} N$

Amylurethan $C_{12} H_{13} NO_4 = C_{10} H_{13} N + 2 CO_2$.

Es war nothwendig, und Dr. Hofmann machte mich hierauf besonders aufmerksam, diese Ansicht durch das Studium der Metamorphosen der neuen Verbindung zu bestätigen. Wenn die Elemente der Urethane wirklich so wie die der Anthranilsäure geordnet waren, so mufste das Amylurethan mit Alkalien Amylamin und mit Schwefelsäure Sulphamilamsäure geben; wiederholte Versuche indessen zeigten die Resultate, die ich oben beschrieben habe. Es scheint daher, dafs diese Klasse von

Verbindungen nur isomer sind mit den eigentlichen Carbaminsäuren der neuen Alkaloïde, die übrigens bei den Fortschritten der Wissenschaft nicht lange mehr unbekannt bleiben können.

Untersuchung der Asche menschlicher Excremente;

von *J. A. Porter.*

In dem Folgenden lege ich die Resultate von Aschenanalysen menschlicher Excremente nieder, welche auf Veranlassung des Hrn. Professor Liebig in dem Laboratorium zu Giefsen in verflossenem Winter angestellt wurden.

Zur Bestimmung der relativen Menge von Salzen in dem flüssigen und dem festen Theil der Excremente wurden beide während 4 Tagen getrennt gesammelt, getrocknet und in einer Muffel bei gelinder Hitze verbrannt. Die hierdurch gewonnene Asche der Faeces enthielt 5,89 pC. Kohle und Sand, die Asche des Harns 2,44 pC. Kohle, welche bei allen folgenden Angaben in Abrechnung gebracht ist.

Die Asche des Harns von 4 Tagen wog 57,50 Grm.
„ „ der Faeces „ „ „ „ 11,47 „

Zur Bestimmung des procentischen Aschengehalts der Faeces wurden zwei Portionen derselben getrocknet, gewogen und hierauf verbrannt. Nach Abzug von Kohle und Sand enthielten die getrockneten Faeces :

I. 6,42 pC. Asche.
II. 6,97 „ „
Mittel 6,69 „ „

Die Analyse der Asche wurde nach der Methode von Fresenius und Will ausgeführt. Dieselbe ergab, nach Abrechnung von Kohle und Sand, in 100 Theilen :

	Faeces		Harn	
		Nach Abzug von Chlornatrium		Nach Abzug von Chlornatrium
KO	6,10	6,43	13,64	41,66
NaO	5,07	5,34	1,33	4,06
CaO	26,46	27,88	1,15	3,51
MgO	10,54	11,11	1,34	4,12
Fe_2O_3	2,50	2,63	Spuren	„
PO_5	36,03	37,97	11,21	34,25
SO_3	3,13	3,30	4,06	12,40
CO_2	5,07	5,34	„	„
Na Cl	4,33	„	67,26	„
	99,23	100,00	99,99	100,00.

Eine Mischung beider Aschen in dem Verhältnifs, in welchem dieselben erhalten wurden, hätte die in der folgenden dritten Columne gegebene Zusammensetzung; oder mit anderen Worten: die Asche sämmtlicher Excremente in einer gegebenen Zeit würde folgende Zusammensetzung besitzen, wenn man das Kochsalz in Abrechnung bringt:

	Harn	Faeces	Beide zusammen
KO	26,32	2,37	28,69
NaO	2,57	1,97	4,53
CaO	2,22	10,26	12,48
MgO	2,60	4,09	6,69
Fe_2O_3	„	0,97	0,97
PO_5	21,64	13,98	35,62
SO_3	7,84	1,21	9,05
CO_2	„	1,97	1,97
	63,19	36,81	100,00.

Letztere Zahlen müssen sehr nahe die Zusammensetzung der unorganischen Bestandtheile der Nahrung ausdrücken. Da die Nahrung weder gewogen, noch der Analyse unterworfen wurde, so fehlen die zur genauen Vergleichung nöthigen Angaben. Berücksichtigt man indessen nur die hauptsächlich

genossenen Nahrungsmittel, so läfst sich die Zusammensetzung der Aschenbestandtheile derselben aus den früher mitgetheilten Aschenanalysen annähernd berechnen.

Zu diesem Zwecke benutze ich folgende, in dem Laboratorium zu Giefsen angestellte Analysen, deren Material in der Nähe von Giefsen gewachsen war:

	Fresenius und Will			
	Weizen			Griepenkerl
	rother	weifser	Roggen	Kartoffeln
KO	21,87	33,84	32,76	48,75
NaO	15,75	„	4,45	„
CaO	1,93	3,09	2,92	2,06
MgO	9,60	13,54	10,13	3,67
Fe_2O_3	1,36	0,31	0,82	0,44
PO_5	49,32	49,21	47,29	14,81
SO_3	0,17	„	1,46	4,14
SiO_3	„	„	0,17	3,20
K Cl	„	„	„	10,94
CO_2	„	„	„	10,58
Kohle u. Sand	„	„	„	1,62
	100,00	100,00	100,00	100,21.

	Keller Rindfleisch	
PO_5	28,42	
KO	36,73	
Cl	7,09	
K	7,72	
SO_3	2,95	
KO	3,47	
2 CaO	4,17	
2 MgO	PO_5 7,72	
$2\ Fe_2O_3$	1,88	
	100,15.	Aschengehalt 3,43 pC.

In den zwei letzten Analysen wurde vorerst das Chlorkalium als Kali berechnet und hierauf das Ganze wieder auf 100 Theile. Da in der Asche der Excremente der Chlorgehalt nur für das Natrium ausreichte, so konnte man annehmen, dafs ein Theil des Chlors bei der Bereitung der Asche ausgetrieben wurde, was bei Gegenwart von Phosphorsäure nicht für unwahrscheinlich gelten mufs. Der procentische Aschengehalt des Weizens und Roggens ist nicht bei den Analysen von Fresenius und Will angegeben; nach Bichon beträgt derselbe etwa 2½ pC. Kartoffeln geben etwa 1 pC. Asche. Ich nahm hiernach bei der Berechnung an, dafs von der ganzen Aschenmenge der Nahrung das Brod 6 Theile, das Fleisch 3 Theile und die Kartoffeln 1 Theil geliefert hatten. Die Zusammensetzung der Asche der Nahrung, wie sie sich bei dieser Annahme berechnet, und der Asche der Excremente sind in dem Folgenden zur Vergleichung neben einander gestellt:

	Asche der Nahrung	Asche der Excremente
Kali	39,75	28,69
Natron . . .	3,69	4,53
Kalk	2,41	12,48
Magnesia . .	7,42	6,69
Eisenoxyd . .	0,79	0,97
Phosphorsäure .	42,52	35,62
Schwefelsäure .	1,86	9,05
Kohlensäure .	1,12	1,97
Kieselsäure . .	0,44	0,00
	100,00	100,00

Der beträchtliche Unterschied in dem Gehalt an Kalk ist sehr auffallend; derselbe erklärt sich indessen leicht durch den bedeutenden Kalkgehalt des genossenen Wassers; nach den Bestimmungen von Halcrow enthalten nämlich 1000 Theile dieses Brunnenwassers 0,2504 Theile Salze, wovon 0,1424

kohlensaurer Kalk, 0,0152 schwefelsaurer Kalk und 0,0039 salpetersaurer Kalk ist.

Sehr wesentlich ist ferner der Unterschied in der Menge der Schwefelsäure. Es liefs sich dieses voraussehen, da einerseits der in dem Albumin der Nahrung enthaltene Schwefel beim Durchgang durch den Organismus zum Theil oxydirt wird, während andererseits bei der Bereitung der Asche von Körnerfrüchten oder von Fleisch keine Zunahme des Gehalts an Schwefelsäure durch eine Oxydation des Schwefels der organischen Substanzen stattfinden, sondern vielmehr ein Verlust durch die Einwirkung der Phosphorsäure eintreten kann. Dieser Verlust kann bei der Asche der Excremente wegen des Gehalts derselben an Chlornatrium nicht eintreten. Berzelius fand in der Asche des Harns selbst noch eine gröfsere Menge von Schwefelsäure.

Bringt man diesen Ueberschufs an Kalk und Schwefelsäure in Abrechnung, so vergleicht sich die Asche der Excremente mit derjenigen der genossenen Nahrung in folgender Weise :

	Asche der Nahrung	Asche der Excremente
Kali	40,18	35,88
Natron	3,73	5,67
Kalk	2,44	2,44
Magnesia . . .	7,51	8,36
Eisenoxyd . .	0,80	1,21
Phosphorsäure .	43,01	44,55
Schwefelsäure .	1,89	1,89
Kieselsäure . .	0,44	„
	100,00	100,00.

Das relative Verhältnifs der unorganischen Bestandtheile des Fleischflüssigkeit, des Blutes und des Harns ist auffallend dasselbe, wie folgende Zusammenstellung der Analyse von Verdeil und Keller und mir zeigt :

	Fleischbrühasche nach Keller		Blutasche nach Verdeil
PO_5	26,27	Cl	33,76
Cl	8,63	Na	21,87
K	9,40	NaO	6,27
SO_3	3,59	KO	11,24
KO	4,23	MgO	1,26
KO	38,87	SO_3	1,64
2 CaO	3,06	PO_5	11,10
2 MgO PO_5	5,76	CaO	1,85
2 $Fe_2 O_3$	0,57	$Fe_2 O_3$	8,68
	100,38	CO_2	0,95
			98,62.

Um beide mit einander und der Asche des Harns vergleichen zu können, mufs der Gehalt an Chlornatrium, Kohlensäure und Eisenoxyd in Abrechnung gebracht werden; aus den schon früher angeführten Gründen wurde das Chlorkalium der Fleischbrühasche als Kali berechnet:

	des Harns	Asche des Bluts	der Fleischflüssigkeit
Kali	41,66	33,68	56,29
Natron . . .	4,06	18,79	„
Kalk	3,51	5,55	1,50
Magnesia . .	4,12	3,78	2,31
Phosphorsäure .	34,25	33,28	35,88
Schwefelsäure .	12,40	4,92	4,02
	100,00	100,00	100,00.

Ueber ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Holzfaser;

von *Demselben.*

In einer vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung *) führt Hr. Sacc als ein Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Holzfaser Pectinsäure an. Diese gewifs auffallende Erscheinung, dafs ein Stoff in Folge der Einwirkung eines so kräftigen Oxydationsmittels wie Salpetersäure seine Entstehung nimmt, während er selbst einmal dargestellt, mit Leichtigkeit von derselben Säure verändert wird, liefs es wünschenswerth erscheinen, den durch Salpetersäure aus Holzfaser zu gewinnenden Stoff etwas näher mit der nach bekannten Methoden aus Wurzeln oder Früchten dargestellten Pectinsäure zu vergleichen.

200 Grm. Hobelspähne von Tannenholz wurden einige Stunden lang mit 2 Kilogrammen käuflicher Salpetersäure und 400 Grm. Wasser erwärmt und die weifse, kleisterartige Masse, welche hierbei erhalten wurde, mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Hr. Sacc fand, dafs die auf diesem Wege erhaltene Substanz in verdünntem Ammoniak sich vollständig löste, und es war dieser Körper, welchen er nach dem Trocknen bei 100° der Analyse unterwarf. — Ich selbst erhielt nach diesem Verfahren eine nicht vollkommen in Ammoniak lösliche Substanz, sondern es hinterblieb eine geringe Menge eines Körpers von syrupartiger Consistenz auf dem Filter. Die ganze Masse wurde daher mit verdünntem Ammoniak behandelt, die Lösung abfiltrirt und mit Salzsäure gefällt. Nach vollkommenem Trocknen bei 100° besafs dieser gefällte Körper eine schwach röthlich-graue Farbe.

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. XXV, 218.

Um diese Substanz mit Pectinsäure vergleichen zu können, habe ich nach Chodnew's *) Methode Pectinsäure aus weifsen Rüben dargestellt. Schon bei der Bereitung zeigte sich einiger Unterschied, indem die Pectinsäure aus den Rüben beim Auswaschen mit Alkohol und Pressen mit der Hand faserig wird, während der aus dem Holze dargestellte Stoff seine schleimige Beschaffenheit behält. Beide Substanzen wurden ferner nach dem Trocknen bei 100° mit einander verglichen.

Die Pectinsäure war in siedendem Wasser etwas löslich und in der Flüssigkeit entstand auf Zusatz von Zucker oder von Alkohol ein Gerinnsel. Die aus Holz dargestellte Substanz war in kochendem Wasser unlöslich.

In Alkalien löste sich die Pectinsäure leicht auf und durch Zufügen von Säure wurde sie wieder in der Form einer vollkommen durchsichtigen Gallerte gefällt. Der andere Stoff ist in Alkalien nur schwierig löslich und der daraus gefällte, anfangs durchsichtige Niederschlag zieht sich rasch zu weifsen, durchscheinenden Flocken zusammen. Aus einer Lösung in concentrirteren Alkalien wird er als ein leichtes weifses Pulver gefällt — dieses war bei Pectinsäure nicht der Fall. Die Lösungen beider Substanzen in Alkalien wurden auf Zusatz von Alkohol gefällt. Beim Kochen mit starken Alkalien verloren beide Substanzen nach einiger Zeit die Eigenschaft, durch Säuren wieder aus der Lösung gefällt zu werden.

In dem Verhalten der alkalischen Lösungen beider Körper gegen Metalllösungen habe ich keine besonderen Unterschiede auffinden können. Die Niederschläge mit Silber-, Blei- und Kupferlösungen z. B. besitzen ein gleiches Aussehen.

Beide Substanzen ertheilten der Salzsäure, wenn man sie damit kochte, eine rothe Farbe. Schwefelsäure verhielt sich

---

*) Diese Annalen Bd. LI, S. 355.

gleich; sie schwärzte gleichzeitig die Substanzen unter Entwickelung des Geruchs nach verbranntem Zucker.

Gegen mäfsig verdünnte Salpetersäure zeigen beide Substanzen ein verschiedenes Verhalten. Pectinsäure liefert hierbei Schleimsäure, welche beim Abkühlen sich als weifses, krystallinisches Pulver aus der Lösung abscheidet, leicht kenntlich an ihrer Unlöslichkeit in Alkohol und geringen Löslichkeit in kaltem Wasser. Frémy erhielt aus Pectinsäure durch Oxydation mit Salpetersäure bekanntlich Schleimsäure, während Chodnew keine dabei erhielt, vermuthlich, weil er concentrirtere Salpetersäure anwendete. Die aus Holz dargestellte Substanz wird beim Kochen mit Salpetersäure von derselben Stärke allmählig in Oxalsäure verwandelt, ohne dafs die Flüssigkeit beim Erkalten Krystalle absetzt.

Zur weiteren Vergleichung habe ich die aus Holz dargestellte Substanz der Analyse unterworfen. Sie wurde nach vorläufigem Trocknen bei 100° fein gepulvert und hierauf so lange bei 100° erhalten, als noch die geringste Gewichtsabnahme bemerklich war. Die Substanz enthielt keine Spur von Stickstoff.

0,5390 Grm. hinterliefsen 0,0020 Asche.
0,4768 „ „ 0,0018 „
Im Mittel 0,37 pC. Asche.

I. 0,5583 Grm. gaben bei dem Verbrennen mit chroms. Bleioxyd 0,8847 Kohlensäure und 0,2925 Wasser.

II. 0,3531 Grm. gaben bei dem Verbrennen mit chroms. Bleioxyd 0,5630 Kohlensäure und 0,1892 Wasser.

III. 0,4602 Grm. gaben bei dem Verbrennen mit chroms. Bleioxyd 0,7256 Kohlensäure und 0,2383 Wasser.

Diefs giebt in 100 Theilen für die aschenfreie Substanz :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	43,38	43,64	43,16
Wasserstoff	5,84	5,97	5,78
Sauerstoff	50,78	50,39	51,06.

Versucht man, die Resultate dieser Analysen durch eine Formel auszudrücken, so erhält man für den wahrscheinlichsten Ausdruck derselben : C_{16} H_{12} O_{14}, welche in 100 Theilen verlangt :

	Aeq.	Theorie		Mittel der Versuche
Kohlenstoff	16	96	43,63	43,39
Wasserstoff	12	12	5,45	5,86
Sauerstoff	14	112	50,92	50,75
		220	100,00	100,00.

Die Formel : C_{16} H_{12} O_{14}, verglichen mit der Formel der Pectinsäure, welche Frémy neuerdings aufgestellt hat, $C_{16}H_{11}O_{15}$, enthält 1 Aeq. Wasserstoff mehr und 1 Aeq. Sauerstoff weniger, als diese. Die Resultate, welche Hr. Sacc bei der Analyse der nach demselben Verfahren aus Holz dargestellten Substanz erhielt, sind folgende :

	gefunden				berechnet
Kohlenstoff	40,83	42,10	42,86	C_{14}	42,00
Wasserstoff	5,86	6,00	5,94	H_{12}	6,00
Sauerstoff	53,31	51,90	51,20	O_{13}	52,00
	100,00	100,00	100,00		100,00.

Wie man sieht, weichen diese Resultate wesentlich von einander ab, besonders in dem Gehalt an Kohlenstoff, so dafs die von Hrn. Sacc angenommene Formel nicht geradezu als der Ausdruck der analytischen Resultate betrachtet werden kann.

Die Gründe, weshalb Hr. Sacc die von ihm aus Holz dargestellte Substanz für Pectinsäure hielt, sind : 1) das Aussehen derselben; 2) ihre leichte Löslichkeit in feuchtem Zustande in Ammoniak, und 3) ihre Fällbarkeit mittelst Säuren aus dieser Lösung in Form einer durchsichtigen Gallerte.

Den Resultaten meiner Untersuchung nach darf dagegen die durch Einwirkung von Holz auf Salpetersäure dargestellte Substanz nicht für Pectinsäure gehalten werden, ob sie gleich derselben nahe steht. Die Gründe, welche mich zu dieser

Ansicht bestimmen, sind: 1) das verschiedene Verhalten beider Stoffe gegen Alkohol; 2) die Unlöslichkeit des Stoffes aus Holz in kochendem Wasser; 3) die Verschiedenheit des Niederschlags aus einer Lösung in überschüssigem Alkali; 4) liefert der aus Holz dargestellte Stoff bei dem Kochen mit Salpetersäure keine Schleimsäure. Endlich stimmt die von mir gefundene Zusammensetzung nicht mit derjenigen der Pectinsäure überein.

Vorläufige Notiz über die Einwirkung der Wärme auf den Amylalkohol.

Capitain Reynolds hat in meinem Laboratorium die Producte studirt, in welche der Amylalkohol unter dem Einflufs höherer Temperatur zerfällt. Es entstehen verschiedene gasförmige Körper; das Hauptproduct ist ein Gas, das bei der Berührung mit Chlor und Brom die beiden Verbindungen:

$$C_6\ H_6\ Cl_2$$
$$C_6\ H_6\ Br_2$$

liefert, welche den Flüssigkeiten, die aus dem ölbildenden Gase entstehen, in jeder Beziehung correspondiren. Das obige Gas ist demnach der Kohlenwasserstoff, welcher zwischen dem ölbildenden Gase und Faraday's Gase, welches neuerdings wieder von Kolbe bei der Electrolyse der Valeriansäure beobachtet wurde, in der Mitte liegt.

Oelbildendes Gas	Aceten	$C_4\ H_4$
	Metaceten	$C_6\ H_6$
Faraday's Gas	Butyren	$C_8\ H_8$
	Amylen	$C_{10}\ H_{10}$.

Die Details dieser Untersuchung werden in einem späteren Hefte der Annalen mitgetheilt werden.

Dr. A. W. Hofmann.

Branntwein aus dem Saft der Vogelbeeren (Sorbus aucuparia).

Bei der Bearbeitung gröfserer Mengen von unreifen, Mitte August gesammelten Vogelbeeren zur Darstellung von äpfelsaurem Kalk wurde wahrgenommen, dafs der Saft, ähnlich wie Traubensaft, von selbst, bei gewöhnlicher Temperatur, in eine ganz regelmäfsige Gährung überging. Diese gegohrene Flüssigkeit lieferte durch Destillation und Rectification des Destillats einen sehr reinschmeckenden Branntwein, welcher sich von gewöhnlichem Kirschwasser (aus gegohrenen Kirschen destillirter Branntwein) nur schwer unterscheiden liefs. Es müssen die Vogelbeeren eine beträchtliche Menge Zucker enthalten, da die Menge Branntweins (an 50 pC. Alkoholgehalt) nahe an 4 pC. vom Volum des Saftes betrug.

Zu Ende der Rectification des Branntweins geht eine milchigtrübe Flüssigkeit über, welche sich mit dem Vorlauf mischt, ohne dadurch klar zu werden. Nach einigen Tagen bemerkte man, dafs in der Flüssigkeit eine Menge glänzender kleiner Krystalle eines Stearoptens schwammen, die sich zu grauen Flocken allmälig vereinigten. Diese Substanz wurde in zu geringer Menge erhalten, um sie einer Untersuchung unterwerfen zu können, was sie sicher verdient.

Aus dem gegohrenen Saft wurde ebensoviel äpfelsaurer Kalk erhalten, wie aus dem frischen, so dafs also die Aepfelsäure in der Zuckergährung keine Umwandlung zu erleiden scheint.

In Norddeutschland werden die Vogelbeeren von den Landwirthen häufig auf Branntwein benutzt und ich glaube, dafs durch einen einfachen Zusatz von Saft zur Kartoffelmaische die Bildung von Kartoffelfuselöl in der Gährung verhindert und ein weit vorzüglicheres Product aus Kartoffeln erzielt werden könnte, ohne dafs der Rückstand defshalb zur Fütterung untauglich wird. Vortheilhaft ist es jedenfalls, die Beeren vollkommen reif werden zu lassen.

J. L.

Ausgegeben den 13. October 1849.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXI. Bandes zweites Heft.

Ueber die Zusammensetzung des Mesitilols und einiger davon abstammender Verbindungen;

von Dr. *A. W. Hofmann.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London).

Wir verdanken Kane *) die Untersuchung einer interessanten Klasse von Verbindungen, die aus der Zersetzung des Acetons hervorgehen. Als allgemeines Resultat dieser Forschungen tritt uns eine bemerkenswerthe Analogie dieses Körpers mit der Gruppe der Alkohole entgegen.

Die ursprüngliche, von Dumas und Liebig aufgestellte Formel für das Aceton war :

$$C_3\ H_3\ O,$$

d. i. ein Aequivalent wasserfreie Essigsäure weniger einem Aequivalent Kohlensäure. Diese Formel wurde später, als Dumas die Dichtigkeit des Dampfes dieser Flüssigkeit bestimmt hatte, auf die Annahme hin, dafs ein Aequivalent 4 Volumen Dampf entspräche, verdoppelt. Das Studium der Zersetzungsproducte des Acetons lieferte eine weitere Stütze für die Formel :

$$C_6\ H_6\ O_2,$$

*) On a Series of combinations derived from Pyroacetic Spirit, Dublin 1838.

welche uns nach den Ansichten Kane's das Oxydhydrat eines zusammengesetzten, dem Methyl, Aethyl und Amyl ähnlichen Radicals, des Mesityls, repräsentirt :

$$HO, C_6 H_5 O.$$

In der That gelang es Kane, das Oxyd dieses Radicals für sich und in Verbindung mit Schwefelsäure und Phosphorsäure, wie auch das demselben entsprechende Chlorid und Jodid (?) darzustellen. Er erhielt aufserdem einen flüssigen Kohlenwasserstoff, den er unter dem Namen *Mesitilen* (Mesitilol) beschreibt und den er in seiner neuen Reihe als den Repräsentanten des ölbildenden Gases der gewöhnlichen Alkoholfamilie betrachtet.

So weit ist die Analogie vollständig; wir können selbst hinzufügen, dafs seit jener Zeit in der Mesitylreihe eine Säure entdeckt worden ist, die ihrer Zusammensetzung nach den Säuren der andern Alkohole entspricht. Wir wissen, dafs alle wahren Alkohole durch Ausscheiden von 2 Aeq. Wasserstoff und Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in eine Klasse von Säuren übergehen, von welchen die Ameisensäure, Essigsäure und die Valeriansäure allgemein bekannte Glieder sind. Nun steht die Acrylsäure (Acronsäure, Berz.), welche Redtenbacher unter den Abkömmlingen des Glycerins entdeckte, zu dem Aceton in der nämlichen Beziehung, welche zwischen dem Alkohol und der Essigsäure besteht.

$$\underbrace{C_4 H_6 O}_{\text{Alkohol.}} - H_2 + O_2 = \underbrace{C_4 H_4 O_4}_{\text{Essigsäure.}}$$

$$\underbrace{C_6 H_6 O_2}_{\text{Aceton.}} - H_2 + O_2 = \underbrace{C_6 H_4 O_4}_{\text{Acrylsäure.}}$$

Die Acrylsäure ist bis jetzt aus dem Aceton selbst noch nicht dargestellt worden. Dieser Körper verwandelt sich unter dem Einflufs von Oxydationsmitteln in Essigsäure und Ameisensäure, allein wenn wir erwägen, mit welcher Leichtigkeit nach Redtenbacher's Versuchen die Acrylsäure ebenfalls in diese

beiden Säuren übergeführt wird, so dürfen wir immer noch hoffen, durch eine angemessene Wahl des Oxydationsmittels diese Säure auch aus dem Aceton zu erhalten.

Diese Betrachtungen zeigen hinlänglich, dafs das Aceton in vieler Hinsicht die Charaktere eines Alkohols darbietet, allein nichtsdestoweniger sind unsere Ansichten über die Natur dieser Verbindung noch keineswegs abgeschlossen. Wirklich haben die Fortschritte der Wissenschaft eine Reihe von Einwürfen gegen die Ansicht hervorgerufen, welche zur Zeit von Kane's Versuchen als die wahrscheinlichste erschien.

Die aufserordentliche Unbeständigkeit der Mesitylverbindungen unterscheidet diese Gruppe sogleich von den Gliedern der eigentlichen Alkoholreihen, von denen sie aufserdem in dem Verhältnifs der Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalente abweicht. Die Unmöglichkeit, das Aceton aus den davon abgeleiteten Verbindungen wieder darzustellen und der Unterschied in der Constitution der Mesityl- und Aetherschwefelsäure schienen ebenfalls Thatsachen, welche sich der Aufnahme des Acetons in die Reihe der bestimmt charakterisirten Alkohole entgegenstellten. Der eine dieser Einwürfe hat etwas von seinem Gewicht verloren, seit wir in den Cyaniden der Alkoholradikale eine Klasse von Alkoholsubstanzen kennen gelernt haben, die gleichfalls nicht wieder auf die ursprüngliche Stammverbindung zurückgeführt werden können, während der andere vielleicht durch eine genauere Untersuchung der Mesitylschwefelsäure und ihrer Salze beseitigt werden dürfte. Dem sei indessen, wie ihm wolle, der Stand unserer Kenntnisse über die Abkömmlinge des Acetons zeigt klar genug, dafs dieses Feld noch nicht hinlänglich erforscht ist.

Die folgenden Blätter enthalten einen kleinen Beitrag zu der Geschichte des Mesitilols, welches vielleicht die interessanteste, jedenfalls aber die am schärfsten charakterisirte unter den aus dem Aceton hervorgegangenen Verbindungen ist.

Um die Parallele zwischen Aceton und Alkohol weiter zu verfolgen, mufste Kane seine Aufmerksamkeit natürlich auf die Wirkung lenken, welche Entwässerungsmittel auf das erstere ausüben. Er fand, dafs Schwefelsäure das Aceton leicht zersetzt, indem sich eine Menge von Producten bildet, unter denen eine sauerstoffhaltige Flüssigkeit, das Mesityloxyd, nach Kane der Aether der Reihe, und ein öliger Kohlenwasserstoff (Mesitilen), der Repräsentant des ölbildenden Gases, aufgezählt werden.

Ich habe diesen Versuch mit genau dem nämlichen Erfolge wiederholt. Destillirt man eine Mischung von 2 Vol. Aceton und 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure, so wird ein Destillat erhalten, bestehend aus einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure, auf deren Oberfläche eine ölige Flüssigkeit schwimmt, während ein dunkelbrauner Rückstand in der Retorte bleibt. Unterwirft man die ölige Flüssigkeit, nachdem sie mit Wasser gewaschen und wieder getrocknet worden ist, einer neuen Destillation, so zeigt sich sogleich, dafs sie von sehr complicirter Zusammensetzung ist, indem sie schon bei etwa 100° C. anfängt zu sieden, der Siedepunkt aber allmälig bis über 250° steigt. Da meine Aufmerksamkeit besonders auf den *Kohlenwasserstoff* gerichtet war, welcher nach Kane bei 135° siedet, so sammelte ich die Flüssigkeit, welche zwischen 120° und 160° überging, besonders. Bei mehrmals wiederholter Rectification dieses Destillats fand ich indessen bald, dafs der Siedepunkt des gesuchten Körpers viel höher als bei 135° liegt, wodurch ich genöthigt war, die ganze Quantität, die in der ersten Destillation zwischen 120° und 200° übergegangen war, zu fractioniren. Nach sehr zahlreichen Rectificationen erhielt ich eine Flüssigkeit, deren Siedepunkt ziemlich constant zwischen 155° und 160° lag, und welche aufser diesem Siedepunktsunterschied alle Eigenschaften besafs, die Kane für das Mesitilol angegeben hat.

Die Analyse des Mesitilols hatte gleich Anfangs in Betreff des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu dem Verhältnifs

$$C_3 H_2$$

geführt, aber sowohl die Bildung des neuen Körpers, seine Abstammung von dem Aceton, als auch die Producte, in welche er unter dem Einflufs verschiedener Agentien verwandelt wird, zeigte sogleich, dafs das Aequivalent des Mesitilols ein höheres sei. In der That fand sich Kane durch die Analyse eines schönen krystallinischen Körpers, welcher durch die Wirkung von Chlor auf Mesitilol entsteht und den Namen Pteleylchlorid erhalten hat, bewogen, die obige Formel zu verdoppeln, nämlich:

Mesitilol . . $C_6 H_4$

Pteleylchlorid $C_6 \left| \begin{matrix} H_3 \\ Cl \end{matrix} \right|$

wodurch die Umwandlung des Acetons der Metamorphose des Alkohols unter denselben Umständen vollkommen entsprechend wurde:

$$\underbrace{C_4 H_6 O_2}_{\text{Alkohol.}} + 2 H SO_4 = \underbrace{C_4 H_4}_{} + 2 (HSO_4, HO)$$

$$\underbrace{C_6 H_6 O_2}_{\text{Aceton.}} + 2 H SO_4 = \underbrace{C_6 H_4}_{\text{Mesitilol.}} + 2 (HSO_4, HO)$$

Diese Formel des Mesitilols schien durch die Zusammensetzung der entsprechenden Brom- und Nitroverbindungen, welche später von Cahours entdeckt wurden, bestätigt zu werden.

Bromverbindung . $C_6 \left| \begin{matrix} H_3 \\ Br \end{matrix} \right|$

Nitroverbindung . $C_6 \left| \begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \end{matrix} \right|$

Die Dichtigkeitsbestimmungen des Mesitiloldampfes indessen, welche Cahours in der Hoffnung, fernere Stützen für diese Formel zu erhalten, anstellte, gaben Resultate, die einige Chemiker bewogen die Formel des Mesitilols abermals zu verdoppeln.

Nach Cahours' Bestimmung nämlich würde ein Aequivalent dieses Körpers nur zwei Volumen Dampf entsprechen, während alle andern Kohlenwasserstoffe, deren Aequivalentgewichte durch das Studium ihrer Metamorphosen controlirt wurden, in diesen Gewichten stets vier Volume Dampf enthalten. Wir kennen in der That bis jetzt keine Ausnahme von dieser Regel. Oelbildendes Gas, Faraday's Gas, Amilen, Ceten, Benzol, Toluol, Naphthalin etc., lauter Substanzen, deren Aequivalente wir sowohl aus ihrer Bildungsweise, als auch aus den von denselben abgeleiteten Stoffen als über jeden Zweifel festgestellt betrachten können, enthalten unveränderlich vier Volume Dampf in einem Aequivalent. Diese Betrachtungen haben ziemlich allgemein zu der Annahme folgender Formeln für die Mesitilolreihe geführt:

Mesitilol . . . $C_{12}\ H_8$

Chlorverbindung . $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ Cl_2 \end{matrix}\right.$

Bromverbindung . $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ Br_2 \end{matrix}\right.$

Nitroverbindung . $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_6 \\ 2NO_4 \end{matrix}\right.$

Alle Beobachtungen, welche wir über diese Gruppe besitzen, scheinen durch die Annahme der zuletzt angegebenen Formeln eine genügende Erklärung zu finden, nur eine Eigenschaft des Mesitilols stimmt nicht gut mit derselben überein, nämlich der Siedpunkt dieser Flüssigkeit. Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse in Bezug auf die Siedpunkte von Flüssigkeiten mufste die Entfernung des beobachteten Siedpunktes des Mesitilols von der Temperatur, bei welcher wir das Sieden einer durch den Ausdruck

$$C_{12}\ H_8$$

repräsentirten Flüssigkeit erwarten durften, nothwendig einigen Zweifel in Betreff der Genauigkeit dieser Formel erregen. Wenn wir uns erinnern, dafs die scharfen Versuche der Hrn.

Mansfield*) und Dr. Kopp**) den Siedepunkt des Benzols auf 80° C. festgestellt haben, so mufs es uns überraschen, die Siedetemperatur einer Flüssigkeit von so ähnlicher Constitution, welche dieselbe Anzahl von Kohlenstoff- und selbst eine noch gröfsere von Wasserstoffäquivalenten enthalten, um so viel höher zu finden. Leopold Gmelin***), dem dieser Umstand nicht entging, hat diese Frage in seinem Handbuch berührt. Er schreibt indessen die Abweichungen der Versuchsresultate von der theoretischen Zahl der Anwesenheit von Substanzen mit höherer Siedetemperatur in dem rohen Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton zu, indem er annimmt, dafs der Siedepunkt von Kane (135° C.) zu hoch beobachtet worden sei. Er erwähnt ferner, dafs dieser eher einer Substanz von der Formel

$$C_{18} H_{12}$$

entsprechen würde.

Wir werden sogleich sehen, dafs die Zusammensetzung des Mesitilols in der That durch diese Formel repräsentirt wird.

Die Reinigung des Mesitilols ist mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden, und obgleich ich in ziemlich grofsem Mafsstabe arbeitete, konnte ich doch diesen Körper nicht von vollkommen constanter Siedetemperatur erhalten; zahlreiche Versuche jedoch, die sowohl von Hrn. Maule, als von mir selbst angestellt wurden, zeigen, dafs der Siedepunkt zwischen 155° C. und 160° C. liegen mufs.

Diese Temperatur, die sogar noch höher ist als die von Kane beobachtete, veranlafste mich einige Versuche mit diesem Körper anzustellen, um weitere Anhaltspunkte für die Ermittelung seiner Constitution zu erhalten. Es schien nicht unmöglich, dafs sich bei gemäfsigter Einwirkung von Zersetzungsmitteln

*) Chem. Soc. J. I, 244.

**) Pogg. Ann. LXXII, 1 und 223.

***) Handbuch IV, 794.

Substanzen würden darstellen lassen, deren Zusammensetzung verschieden von derjenigen der bis jetzt erhaltenen, einen Schlüssel zur Lösung der Frage abgeben könnten.

Einwirkung des Broms auf das Mesitilol.

Die geringere Verwandtschaft zum Wasserstoff, welche das Brom von dem Chlor unterscheidet, lenkte meine Aufmerksamkeit zuerst auf diesen immer noch mächtigen Salzbilder. Das Brom wurde dem Mesitilol tropfenweise und mit der Vorsicht zugesetzt, dafs jedesmal gewartet wurde, bis die hervorgerufene Temperaturerhöhung wieder ausgeglichen war und dafs der Kohlenwasserstoff immer im Ueberschufs blieb. Das Mesitilol wird auf diese Weise in eine weifse krystallinische Verbindung übergeführt, die durch Waschen mit Wasser, worin sie vollkommen unlöslich ist, leicht von der Bromwasserstoffsäure befreit werden kann. Zwei- oder dreimaliges Krystallisiren aus der heifsen Alkohollösung ist hinreichend, um die Verbindung vollkommen rein zu erhalten. Sie bildet weifse Nadeln, welche ohne Zersetzung flüchtig sind und durch Kochen mit Kali oder Ammoniak nicht angegriffen werden.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,3595 Grm. der Bromverbindung gaben 0,4048 Kohlensäure und 0,0905 Wasser.

II. 0,223 Grm. der Bromverbindung gaben 0,3540 Bromsilber.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	30,70	»
Wasserstoff	2,79	»
Brom	»	66,68.

Diese Zahlen führen genau zu der Zusammensetzung von Cahours' Bromverbindung, welche durch die Formel :

$$C_6 \left| \begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix} \right. \text{ oder } C_{12} \left| \begin{matrix} H_8 \\ Br_2 \end{matrix} \right.$$

ausgedrückt wird.

		Theorie		Versuch
12 Aeq.	Kohlenstoff	72,00	30,70	30,70
6 „	Wasserstoff	6,00	2,56	2,79
2 „	Brom	78,86	66,74	66,68
1 „	Bromverbindung	156,26	100,00	100,17.

Auch die Eigenschaften dieses Körpers beweisen seine Identität mit dem von Cahours erhaltenen.

Einwirkung der Salpetersäure auf Mesitilol.

Cahours hat auch die Wirkung der Salpetersäure auf diesen Kohlenwasserstoff studirt. Bei der Behandlung des Mesitilols mit concentrirter Salpetersäure fand er, dafs sich ein dunkelgelbes Oél bildete, welches für die Analyse nicht hinlänglich charakterisirt war. Bei der Anwendung einer Mischung von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure hingegen erhielt er eine schön krystallisirte Verbindung, welche durch Waschen mit Wasser und wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol, oder auch durch Sublimation gereinigt, in hohem Grade den Glanz von metallischem Silber zeigte. Aus der Analyse ergab sich, dafs die Zusammensetzung dieser Verbindung den Formeln :

$$C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} \text{ oder}$$

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ 2\,NO_4 \end{matrix} \right\}$$

entspreche.

Meine Versuche führten mich zu demselben Resultat. Ich erhielt diese Verbindung, bei Anwendung der Schwefel-Salpetersäuremischung oder von rauchender Salpetersäure allein, mit allen von Cahours derselben zugeschriebenen Eigenschaften. Ich brauche seiner Beschreibung blofs hinzuzufügen, dafs sich diese Substanz nur mit grofser Schwierigkeit in siedendem Alkohol und Aether löst, dafs sich dieselbe aber bequem reinigen läfst, indem man sie aus Aceton krystallisirt, worin sie, wie Hr. Maule gefunden hat, leicht löslich ist.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2210 Grm. Substanz gaben 0,3415 Kohlensäure und 0,0770 Wasser,

entsprechend der Formel :

$$C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ 2\,NO_4 \end{matrix} \right\}$$

		Theorie		Versuch
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	42,35	42,14
6 „	Wasserstoff	6	3,53	3,87
2 „	Stickstoff	28	16,48	„
8 „	Sauerstoff	32	37,64	„
1 „	Nitroverbindung	138	100,00.	

Bis hierhin war meinen Bemühungen nur geringer Erfolg geworden. Als ich dagegen jetzt schwächere Salpetersäure anwandte, wurde sogleich ein verschiedenes Resultat erhalten.

Wenn man das Mesitilol mit verdünnter Salpetersäure kocht, so wird es nur sehr langsam angegriffen : es nimmt eine gelbe Farbe an und wird weniger flüssig. Nach wiederholten Destillationen hat man es in ein gelbes Oel umgewandelt, welches grofse Neigung zum Krystallisiren zeigt. Dieses Oel ist offenbar ein Gemenge, allein da mir nur eine verhältnifsmäfsig kleine Menge zu Gebote stand, so vermochte ich nicht eine Trennung zu bewerkstelligen. Als ich indessen an die Stelle der verdünnten Salpetersäure eine mäfsig concentrirte treten liefs, so war nach wenigen Destillationen alles Mesitilol in die krystallinische Verbindung verwandelt, welche in sehr feinen, bisweilen mehrere Zoll langen Nadeln erhalten wurde. Diese Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und zuletzt aus Alkohol umkrystallisirt : die Leichtigkeit, mit welcher sie sich in dieser Flüssigkeit lösten, zeigte mir sogleich, dafs ich eine von der vorhergehenden Nitroverbindung ganz verschiedene Substanz vor mir hatte, obgleich sie derselben in anderer Beziehung,

besonders in ihrer äufseren Erscheinung und ihrer Sublimirbarkeit, ähnlich war.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,2915 Grm. Substanz gaben 0,5445 Kohlensäure und 0,1310 Wasser.

II. 0,2050 Grm. Subst. gaben 0,3840 Kohlensäure und 0,0915 Wasser.

III. 0,2280 Grm. Subst. gaben 0,4280 Kohlensäure und 0,1030 Wasser.

Procente :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	50,94	51,08	51,15
Wasserstoff	4,95	4,95	5,01.

Diese Werthe entsprechen der Formel :

$$C_9\ H_5\ N\ O_4,$$

die man verdoppeln mufs zu :

$$C_{18}\ H_{10}\ N_2\ O_8 = C_{18} \left\}\begin{matrix} H_{10} \\ 2NO_4 \end{matrix}\right\},$$

da der Ausdruck :

$$C_9\ H_5$$

mit den Formeln der übrigen von dem Mesitilol abgeleiteten Verbindungen nicht zu vereinigen ist.

		Theorie		Versuch
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	51,42	51,07
10 „	Wasserstoff	10	4,76	4,98
2 „	Stickstoff	28	13,35	„
8 „	Sauerstoff	64	30,47	„
1 „	Nitroverbindung	210	100,00.	

Die Verwandlung dieser Verbindung in Nitromesidin, welches Hr. Maule sogleich weiter unten beschreiben wird, machte es unnöthig, den Stickstoff derselben zu bestimmen.

Die Existenz eines Körpers von dieser Zusammensetzung mufs jeden Zweifel über die wahre Formel des Mesitilols ver-

bannen. Es ist einleuchtend, dafs eine solche Verbindung nur von einem Kohlenwasserstoff von der Formel :

$$C_{18}\ H_{12}$$

welche ich als den richtigen Ausdruck für das Aequivalent des Mesitilols betrachte, abgeleitet werden kann.

Durch diese Formel wird das Mesitilol in seiner Zusammensetzung identisch mit einem andern Kohlenwasserstoff, der sich unter den von der Cuminsäure abgeleiteten Verbindungen findet, nämlich mit dem Cumol. Die beiden Stoffe haben indessen in ihrem übrigen chemischen Verhalten nur wenig Aehnlichkeit. Man braucht nur den Geruch beider Flüssigkeiten und ihr Verhalten gegen Reagentien zu vergleichen, um jeden Zweifel über ihre Verschiedenheit in dieser Beziehung zu entfernen, allein in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen sie, wie zu erwarten stand, eine bemerkenswerthe Analogie, indem ihre Siedepunkte so nahe bei einander liegen, dafs ich die Hoffnung nicht aufgebe, dieselben wirklich gleich zu finden. Der Siedepunkt des Mesitilols liegt, wie ich erwähnte, zwischen 155 und 160° C.; für die Siedetemperatur des Cumols besitzen wir drei verschiedene Angaben, und zwar ist derselbe nach Gerhardt und Cahours *) 144°, nach Abel **) 148°, nach einer späteren Angabe Gerhardt's indessen ***) 153° C. — Es ist nicht unmöglich, dafs diese beiden Flüssigkeiten wirklich bei derselben Temperatur sieden. Auch die Verbindungen, die wir durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Cumol erhalten, bieten eine gewisse Analogie, obgleich wir auch hier auf Verschiedenheiten stofsen. Wir kennen ein Nitrocumol und ein Dinitro-

*) Ann. Ch. Phys. [3] I, 60.

**) Chem. Soc. Mem. III, 144.

***) Ann. Ch. Phys. [3] XIV, 111.

cumol, allein eine dreifach nitrirte Verbindung, wie die des Mesitilols, denn als solche müssen wir die zuerst beschriebene Nitroverbindung desselben betrachten, hat man bis jetzt mit dem Cumol noch nicht dargestellt, obgleich Cahours beide Kohlenwasserstoffe genau auf die nämliche Weise behandelte.

Bei der Annahme der neuen Mesitilolformel gerathen wir mit den früheren Resultaten keineswegs in Widerspruch. Die Formeln nehmen nur eine etwas veränderte Gestalt an. Nur eine Beobachtung läfst sich, wenigstens nach ziemlich allgemein angenommenen Principien, mit der atomistischen Zusammensetzung unserer Verbindung nicht länger in Einklang bringen. Es ist diefs die Bestimmung der Dichtigkeit des Mesitiloldampfes, welche wir Cahours verdanken. Wenn diese Bestimmung richtig ist — und wir haben kaum eine bessere Autorität in Versuchen dieser Art, als Cahours, — so würde ein Aequivalent Mesitilol nicht weniger als 6 Volumen Dampf entsprechen, eine Zahl, welche in ähnlichen Fällen noch nie beobachtet worden ist. Alle genau untersuchten Kohlenwasserstoffe haben bis jetzt unwandelbar nur 4 Volume Dampf gegeben. Es ist denkbar, dafs das specifische Gewicht des Mesitiloldampfes in ähnlicher Weise bei gewissen Temperaturen schwankt, wie die Dichtigkeit des Essigsäure-, Buttersäure- und Valeriansäuredampfes; möglich auch, dafs ein Aequivalent Mesitilol wirklich durch 6 Volume Dampf repräsentirt wird und dafs vielleicht gerade in dieser abweichenden Dichtigkeit eine Erklärung zu suchen ist für den Unterschied in der Constitution dieses Körpers und des Cumols, welches, wie andere Kohlenwasserstoffe, nur 4 Volume Dampf giebt. Sey dem aber, wie ihm wolle, der Gegenstand erfordert jedenfalls weitere Untersuchung. Ich selbst konnte bis jetzt die Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht wiederholen, da mein Kohlenwasserstoff keinen vollkommen constanten Siedepunkt zeigte.

Die Verschiedenheit zwischen der theoretischen und beobachteten Dichtigkeit des Mesitilols, wenn wir dasselbe durch die Formel:

$$C_{18}\ H_{12}$$

darstellen, bewog mich, weitere Anhaltspunkte für diese Formel in anderen Thatsachen aufzusuchen. Die Behandlung des Oels mit Schwefelsäure versprach einige Aufschlüsse in Bezug auf diese Frage zu geben.

Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf das Mesitilol. Mesitilol-Schwefelsäure.

Gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure wirkt nur sehr langsam auf Mesitilol; rauchende Säure löst es schneller; es bildet sich eine röthlich braune Flüssigkeit, die, der Luft ausgesetzt, nach und nach krystallinisch wird. Man darf die Flüssigkeit bei diesem Vorgang nicht erwärmen, indem sonst die Verbindung unter Entwicklung von schwefliger Säure verkohlt. Selbst in der Kälte kann die Erzeugung einer kleinen Menge schwefliger Säure nicht verhütet werden.

Wird die braune Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so entfärbt sie sich und liefert, mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Bleioxyd behandelt, ein lösliches Bleisalz, indem die freie Schwefelsäure als unlösliches schwefelsaures Bleioxyd zurückbleibt. Das Bleisalz löst sich sowohl in Wasser, als in Alkohol aufserordentlich leicht, wodurch die Reinigung desselben erschwert wird. Behandelt man es indessen mit Thierkohle und läfst die Flüssigkeit dann allmälig verdampfen, so erhält man das Salz in schönen weifsen Nadeln von vollkommener Reinheit. Die Analyse dieser Verbindungen gab folgende Resultate:

I. 0,3180 Grm. des Bleisalzes gaben 0,1580 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,2853 Grm. Bleisalz gaben 0,1426 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

III. 0,3043 Grm. Bleisalz gaben 0,3979 Grm. Kohlensäure und 0,1045 Grm. Wasser.

Procente:

	I.	II.	III.
Blei . .	33,95	34,15	„
Kohlenstoff	„	„	35,66
Wasserstoff	„	„	3,81

entsprechend der Formel:

$$Pb\ C_{18}\ H_{11}\ S_2\ O_6 = Pb\ SO_4,\ C_{18}\left\{\begin{matrix}H_{11}\\SO_2\end{matrix}\right\}$$

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Blei	103,56	34,22	34,05
18 „	Kohlenstoff	108,00	35,69	35,66
11 „	Wasserstoff	11,00	3,63	3,81
2 „	Schwefel	32,00	10,58	„
6 „	Sauerstoff	48,00	15,88	„
1 „	Mesitilol-schwefels. Bleioxyd	302,56	100,00.	

Die Analyse dieses Bleisalzes zeigt, dafs bei der Behandlung des Mesitilols mit Schwefelsäure eine neue Säure gebildet wird, die der Benzol- (Unter-) Schwefelsäure und der Cumol- (Unter-) Schwefelsäure vollkommen analog, und mit letzterer überdiefs isomer ist.

Da der Zweck dieser Versuche nur der war, für die neue Formel des Mesitilols eine fernere Bestätigung zu erhalten, so verfolgte ich die Salze dieser Säure nicht weiter. Es mag nur noch erwähnt werden, dafs sie ein krystallisirbares Silbersalz bildet, welches ebenfalls in Wasser sehr löslich ist, und sich leicht schwärzt, wenn es dem Licht ausgesetzt wird.

Die Formel:

$$C_{18}\ H_{12},$$

welche ich für das Mesitilol vorschlage, und die in dem Studium des Nitromesidins, eines schönen Alkaloids, das Hr. Maule entdeckt hat, eine weitere Bestätigung findet, entfernt diesen Körper einigermafsen von dem Standpunkt, den ihm Kane ursprünglich angewiesen hatte. Wir können ihn nicht länger als den Repräsentanten des ölbildenden Gases in der Mesitylreihe betrachten; er entspricht viel eher den flüssigen, bei höherer Temperatur siedenden Kohlenwasserstoffen, welche sich immer bilden, wenn man dem Wein- oder Amylalkohol das Hydratwasser entzieht, die aber bis zu diesem Augenblick noch nicht hinlänglich untersucht sind, indem kaum etwas mehr als ihre Isomerie mit dem ölbildenden Gas festgestellt ist.

Ich kann hier nicht umhin, darauf aufmerksam zu machen, dafs das Mesitilol ein neues Beispiel der, gewissen einfachen Körpersystemen eigenthümlichen, Neigung bietet, sich zu höheren Verbindungen von dreifachem Atomgewicht zu ordnen. Aehnliche Fälle haben wir in dem Uebergang der Cyansäure in Cyanursäure, in dem Festwerden des Chlorcyans und in der Umwandlung des Cyanäthyls zu Kyanethin etc. kennen gelernt. Das einfachste Product, welches wir bei der Entziehung des Hydratwassers aus dem Aceton erwarten sollten, wäre ein Körper von der Formel :

$$C_6 H_4$$

und es ist nicht unmöglich, dafs diese Verbindung wirklich in einem gewissen Stadium des Processes gebildet, und erst später unter dem Einflufs eines so mächtigen Agens, wie die Schwefelsäure, in die höhere Verbindung umgesetzt wird.

Endlich bietet die Correction der Mesitilolformel einen neuen unzweideutigen Beweis der grofsen Wichtigkeit von genauen Siedepunktsbestimmungen. Weiter ausgreifende Forschungen in diesem Felde, welches uns H. Kopp's Untersuchungen zuerst aufgeschlossen haben, werden sicherlich zu höchst wichtigen Anhaltspunkten für die richtige Formulirung eines Körpers führen.

Die folgende Tabelle enthält eine Uebersicht der Mesitilolreihe.

Mesitilol	C_{18}	H_{12}
Trichlormesitilol . .	C_{18}	H_9, Cl_3
Tribrommesitilol . .	C_{18}	H_9, Br_3
Nitromesitilol . . .	C_{14}	H_{11}, NO_4 (?)
Dinitromesitilol . .	C_{18}	H_{10}, $2NO_4$
Trinitromesitilol . .	C_{18}	H_9, $3NO_4$
Mesitilolschwefels. HSO_4,	C_{18}	H_{11}, SO_2
Nitromesidin (Maule)	C_{18}	H_{11}, NH_2, NO_4

Ueber das Nitromesidin, eine neue organische Base;

von *Georg Maule*,
Schüler des Royal College of Chemistry.

Die neuen Untersuchungen über die Zusammensetzung des Mesitilols, welche die merkwürdige Isomerie dieses Körpers mit dem Cumol, dem Kohlenwasserstoff der Cuminsäurereihe, darthun, machten es wünschenswerth, einige weitere von ihm abgeleitete Verbindungen näher kennen zu lernen, um fernere Gewifsheit über die Richtigkeit dieser neuen Formel zu erhalten.

Es schien zu diesem Zweck nichts geeigneter zu seyn, als das Verhalten seiner Nitroverbindungen gegen Reduc-

tionsmittel zu untersuchen. Die Bildung neuer, den Nitroverbindungen des Mesitilols entsprechender Alkaloide, die zu erwarten stand, und die genauen Methoden, welche wir für die Aequivalentbestimmung solcher Körper besitzen, versprachen eine zur Controle der Richtigkeit der verbesserten Formel besonders geeignete Reihe von Thatsachen darzubieten. Wenn man Cumol mit Salpetersäure behandelt, so erhält man zwei neue Körper, Nitro- und Dinitrocumol, welche beide durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff in basische Verbindungen verwandelt werden. Der erste giebt das von Nicholson untersuchte Cumidin, während der zweite in die von Cahours vor kurzem unter dem Namen von Nitrocumidin beschriebene Substanz verwandelt wird.

Da die Existenz eines mit Nitrocumol isomeren Körpers in der Mesitilolreihe immer noch zweifelhaft war, so schlug mir Dr. Hofmann vor, eine dem Nitrocumidin in ihrer Zusammensetzung entsprechende Base darzustellen.

Die folgende Abhandlung enthält eine Beschreibung dieses neuen Körpers, der wirklich ohne Schwierigkeit erhalten wird, und für den ich statt der Bezeichnung Nitromesitilidin, welche ihm der Analogie nach zukäme, den Namen Nitromesidin vorschlage.

Ueberläfst man eine alkoholische Lösung von Dinitrocumol

$$C_{18} \left| \begin{matrix} H_{10} \\ 2\ NO_4 \end{matrix} \right|$$

der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, so nimmt die Flüssigkeit eine dunkle Farbe an und setzt nach und nach eine grofse Menge Schwefel ab, während der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwindet. Fügt man Chlorwasserstoffsäure zu, so schlägt sich abermals Schwefel nieder, und man erhält nach dem Filtriren eine klare Flüssigkeit, welche mit einer Lösung von Kali oder Ammoniak vermischt, einen reichlichen gelben

Niederschlag giebt. Dieser Niederschlag ist Nitromesidin in noch unreinem Zustand.

Um dasselbe rein zu erhalten, wird es wiederholt in Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch ein Alkali wieder gefällt. Auf diese Art werden kleine Mengen von immer noch anhängendem Schwefel abgeschieden und die Substanz nimmt allmälig ein glänzend gelbe Farbe an. Ein- oder zweimaliges Krystallisirenlassen aus Alkohol genügt jetzt, um dieselbe vollkommen rein zu erhalten.

Zusammensetzung des Nitromesidins. — Die folgenden Analysen wurden mit zu verschiedenen Zeiten dargestellten und bei 100° getrockneten Krystallisationen von reinem Nitromesidin angestellt.

I. 0,2861 Grm. Substanz gaben 0,6309 Grm. Kohlensäure und 0,1716 Grm. Wasser.

II. 0,2072 Grm. Substanz gaben 0,4561 Grm. Kohlensäure und 0,1264 Grm. Wasser.

III. 0,2264 Grm. Substanz gaben 0,4967 Grm. Kohlensäure und 0,1387 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	60,14	60,03	59,85
Wasserstoff	6,66	6,77	6,80.

Eine Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Bunsen gab folgende Resultate :

	Stand in d. Röhre	Corrig. Vol.	Stand des Queck-silbers in d. Wanne	Temp.	Bar.	Vol. b. 1mm Druck u. 0°C.
Kohlensäure u. Stickstoff, feucht . .	137	136,3	249,5	9,0	779,1mm	89,6606
Trockner Stickstoff .	19,4	17,2	250,0	9,5	773,5mm	9,362.

Verhältnifs der Kohlensäure- und Stickstoffäquivalente :

89,6606 — 9,362 : 9,362 = 100 : 11,6.

Nimmt man den mittleren Werth (60,01) der gefundenen Kohlenstoffprocente, so ergiebt die Berechnung 16,31 pC. Stickstoff.

Obgleich dieses Resultat nicht so genau ist, als die, welche man gewöhnlich erhält, so erwähne ich es doch als eine Bestätigung der aus den obigen Analysen abgeleiteten Formel:

$$C_{18}\ H_{12}\ N_2\ O_4 \text{ oder } C_{18}\left|\begin{matrix}H_{12}\\ NO_4\end{matrix}\right|\ N.$$

		berechnet		gefunden
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	60,00	60,01
12 „	Wasserstoff	12	6,67	6,74
2 „	Stickstoff	28	15,55	16,31
4 „	Sauerstoff	32	17,78	„
1 „	Nitromesidin	180	100,00.	

Eigenschaften des Nitromesidins. — Man erhält diesen Körper rein in langen nadelförmigen Krystallen von goldgelber Farbe. Die Krystalle werden schon unter 100° flüssig und erstarren beim Kaltwerden zu einer Masse von strahlenförmig angeordneten Nadeln. Sie sind sehr löslich in Alkohol und Aether und in geringem Grade in Wasser, dem sie eine blafsgelbe Farbe ertheilen. Das Nitromesidin ist bei 100° ohne Zersetzung flüchtig und sein Dampf brennt mit blauer Flamme. Seine Lösungen sind neutral und haben einen unangenehmen bittern Geschmack.

Verbindungen des Nitromesidins. — Das Nitromesidin löst sich leicht in Säuren und bildet krystallinische Salze mit denselben. Seine basischen Eigenschaften sind indessen sehr schwach und die meisten seiner Salze verändern sich leicht. Alle diejenigen, die ich erhielt, zersetzten sich, mit Ausnahme des Platindoppelsalzes und des phosphorsauren Salzes, schon bei der blofsen Berührung mit Wasser. Sie sind löslich in Alkohol und ihre Lösungen haben eine saure Reaction.

Chlorwasserstoffsaures Nitromesidin. — Zur Darstellung dieses Salzes wird die Base in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung verdampft. Läfst man das Ganze nun stehen, so krystallisirt das Salz in farblosen Nadeln. Da dieses Salz durch Wasser zersetzt wird, so wurde die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, bis alle freie Säure weggegangen war. Bei 100° getrocknet gaben 0,3148 Grm. des Salzes 0,5716 Kohlensäure und 0,1703 Wasser.

0,1593 Grm. des Salzes gaben 0,1051 Chlorsilber.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$C_{18}\ H_{12}\ N_2\ O_4,\ H\ Cl.$$

		berechnet		gefunden
18 Aeq.	Kohlenstoff	108,0	49,89	49,52
13 „	Wasserstoff	13,0	6,00	6,01
2 „	Stickstoff	28,0	12,93	„
4 „	Sauerstoff	32,0	14,78	„
1 „	Chlor	35,5	16,40	16,32
1 „	Chlorwasserstoffs. Salz	216,5	100,00.	

Nitromesidin-Platinchlorid. — Setzt man Platinchlorid im Ueberschufs zu einer gesättigten Lösung des salzsauren Salzes, so fällt bei der Abkühlung das Doppelsalz von Nitromesidin und Platinchlorid in Gruppen von gelben Krystallen aus der Lösung. Um das Salz von einem Ueberschufs von Platinchlorid zu befreien, wurde es mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol krystallisiren lassen. Um die Formel zu controliren und das Atomgewicht der Substanz zu bestimmen, wurden vier sorgfältige Platinbestimmungen gemacht und für jede derselben das Salz besonders dargestellt.

I. 0,2122 Grm. Platinsalz gaben 0,0544 Platin.
II. 0,2587 „ „ „ 0,0661 „
III. 0,1625 „ „ „ 0,0410 „
IV. 0,1806 „ „ „ 0,0462 „

V. 0,03358 Grm. Platinsalz gaben 0,3470 Kohlensäure u. 0,1083 Wasser.

VI. 0,3741 „ „ „ 0,3838 „ „ 0,1167 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$C_{18}\ H_{12}\ N_2\ O_4,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2$.

Aeq.	berechnet		gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
18 Kohlenst.	108,00	27,96	„	„	„	„	28,18	27,97
13 Wasserst.	13,00	3,36	„	„	„	„	3,58	3,46
2 Stickst.	28,00	7,25	„	„	„	„	„	„
4 Sauerst.	32,00	8,30	„	„	„	„	„	„
1 Platin	98,68	25,55	25,63	25,55	25,23	25,58	„	„
3 Chlor	106,50	27,58	„	„	„	„	„	„
1 Platins.	386,18	100,00.						

Schwefelsaures Nitromesidin. — Löst man die Basis in siedender verdünnter Schwefelsäure, so schlagen sich beim Abkühlen weifse seidenglänzende Krystalle des schwefelsauren Salzes nieder. Es wird durch Wasser zersetzt, indem sich die Base abscheidet. Die Analyse wurde daher nicht gemacht.

Salpetersaures Nitromesidin wird gebildet, wenn man Nitromesidin in verdünnter Salpetersäure löst. Wird die Lösung mit einem Ueberschufs an freier Salpetersäure verdampft, so zersetzt sie sich bei einem gewissen Grade der Concentration, indem sich rothe salpetrigsaure Dämpfe entwickeln und als Product der Zersetzung eine rothe ölige Substanz zurückbleibt.

Dreibasisches phosphorsaures Nitromesidin. — Wenn die Basis in einer Lösung von Phosphorsäure aufgelöst wird, so krystallisirt das Salz in blättrigen Krystallen von schön orangegelber Farbe. Nach Entfernung der freien Säure bleibt das Salz vollkommen rein zurück. Es wurde bei 100° getrocknet und dann analysirt.

I. 0,2471 Grm. des Salzes gaben 0,4580 Kohlensäure und 0,1413 Wasser.

II. 0,3058 Grm. des Salzes gaben 0,0529 phosphors. Bittererde.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$$3\,(H\,C_{18}\,H_{12}\,N_2\,O_4),\,PO_5.$$

		berechnet		gefunden
54 Aeq.	Kohlenstoff	324,0	50,70	50,54
39 „	Wasserstoff	39,0	6,10	6,35
6 „	Stickstoff	84,0	13,14	„
20 „	Sauerstoff	160,0	25,06	„
1 „	Phosphorsäure	32,0	5,00	4,86
1 „	Phosphors. Salz	639,0	100,00.	

Wenn man einen grofsen Ueberschufs an Phosphorsäure nimmt, so erhält man ein saures Salz, welches nur ein Aequivalent Nitromesidin zu enthalten scheint.

Zersetzungsproducte des Nitromesidins. Die geringe Menge von Substanz, die ich zur Verfügung hatte und das langwierige Verfahren, um das Nitromesidin zu erhalten, verhinderten mich, seine Zersetzungsproducte in bedeutenderer Ausdehnung zu studiren.

Einwirkung des Broms und Chlors auf Nitromesidin. — Bringt man Nitromesidin mit Brom in Berührung, so zeigt sich eine heftige Reaction und es entsteht eine dunkele ölige Substanz. Es ist diefs ein merkwürdiger Uebergang, da er uns den Unterschied zwischen dem Nitromesidin und der mit demselben isomeren Verbindung, dem Nitrocumidin, zeigt; wenn dieses letztere nämlich mit Brom behandelt wird, so erhält man einen festen krystallinischen Körper.

Behandelt man eine alkoholische Lösung von Nitromesidin mit Chlor, so bekommt man eine fleischfarbene feste Masse, welche sich in siedendem Aether löst und in der Kälte wieder daraus niederfällt.

Die Reduction des Trinitromesitilols mit Schwefelwasserstoff schien uns sehr bemerkenswerth, da bis jetzt keine Nitrosäureverbindung mit 3 Atomen Untersalpetersäure dieser Be-

handlung unterworfen wurde. Das Trinitromesitilol ist sehr schwer zu reduciren; ich liefs Schwefelwasserstoff auf eine beträchtliche Menge dieser Substanz einige Wochen lang einwirken und fand am Ende dieser Zeit, dafs nur eine sehr kleine Menge verändert war. Ich erhielt indessen eine hinreichende Menge des Productes, um die Existenz einer basischen, aus dem Nitromesitilol entstandenen Verbindung festzustellen, obgleich mich der geringe Betrag dieser Substanz, und die Schwierigkeit sie zu reinigen, dazu bewog, ihre Untersuchung auf eine spätere Zeit aufzusparen.

Untersuchung über die chemische Natur des Wachses;

von *Benjamin Collins Brodie.*

III. Ueber das Myricin*).

Zwischen die Untersuchung der Cerotinsäure und diejenige des Rückstandes, der nach der Abscheidung dieser Säure von dem Bienenwachs zurückbleibt, habe ich die Untersuchung des chinesischen Wachses eingeschaltet. Bei der Verseifung des chinesischen Wachses erhalten wir, wie ich gezeigt habe, eine mit der Cerotinsäure des Bienenwachses identische Säure nebst dem Alkohol derselben, so dafs die chemische Entstehungsgeschichte dieser Substanzen in genauem Zusammenhang steht. In dem chinesischen Wachs finden wir aufserdem eine Substanz, die in der

*) Siehe diese Annalen Bd. LXVII, S. 180.

Natur sehr rein vorkommt, und deren Zersetzungsproducte mit Alkalien und durch die Einwirkung der Hitze sich leicht darstellen und untersuchen lassen. Die Kenntnifs der Beziehung dieser Producte zu einander wirft ein klares Licht auf die Natur des Myricins, welches kein reiner Körper ist und dessen chemische Verhältnisse verwickelt sind.

Ich habe angegeben, dafs die ersten Alkoholextracte des Wachses in der heifsen alkoholischen Lösung mit essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen Niederschlag geben. Man kann das Wachs sehr lange mit Alkohol kochen, ehe alle Cerotinsäure entfernt ist. Wenn indessen der Procefs des Kochens und Abgiefsens fortgesetzt wird, so kommt ein Zeitpunkt, wo das essigsaure Bleioxyd in dem heifsen alkoholischen Auszug keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Der Rückstand nun, der nach dieser Behandlung mit Alkohol von dem Wachs jetzt übrig bleibt, ist es, den ich mit dem Namen Myricin hier bezeichne. Es ist rathsam, den Vorgang des Kochens und Abgiefsens auch nachdem kein Niederschlag mehr entsteht noch zwei- oder dreimal zu wiederholen, da das cerotinsaure Bleioxyd in der heifsen Flüssigkeit nicht ganz unlöslich ist.

Das so dargestellte Myricin ist eine grünliche Substanz von ungefähr der Consistenz des Wachses; es ist nicht krystallinisch, besitzt immer noch einen schwachen Geruch nach Wachs und hat seinen Schmelzpunkt bei 64° C. Diese Substanz wird von verdünnter Kalilauge kaum angegriffen; sie verseift sich indessen beim Kochen mit concentrirter, und noch leichter mit einer alkoholischen Lösung des Alkalis. Auch durch Schmelzen mit Kalihydrat läfst sie sich verseifen, wie bei dem chinesischen Wachs. Die Producte sind die nämlichen, wie man auch die Operation vornehmen möge.

Behandelt man die Seife aus dem Myricin in derselben Weise wie die ähnliche Seife des chinesischen Wachses, so

findet man, dafs sie ebenfalls zwei Substanzen enthält, eine Säure und eine andere Substanz, die in dem Aether, womit man das Barytsalz auszieht, gelöst ist. Bei dem Versuch, diese Substanzen je nachdem durch Krystallisation aus Alkohol, Aether oder absolutem Alkohol zu reinigen, beobachtet man grofse Unbestimmtheit in dem Schmelzpunkt der Säure sowohl, als der basischen Substanz und bei sorgfältiger Beobachtung ergiebt sich, dafs dieses nicht, wie bei dem chinesischen Wachs, chemisch nahezu reine Substanzen sind, sondern beides, die Säure sowohl, als der andere Stoff, sind Mischungen von wenigstens zwei Körpern, die sich schwer von einander trennen lassen. Die Scheidung dieser Substanzen macht die Untersuchung über die Natur des Myricins so äufserst schwierig.

Obgleich die sauren und die basischen Producte der Verseifung eben so wie bei dem chinesischen Wachs durch Fällung mit einem Barytsalz von einander getrennt werden können, so lassen diese Substanzen doch bei dem Bienenwachs eine einfachere Methode der Scheidung zu, und ich möchte es sehr bezweifeln, ob man sie ohne diese Methode würde rein erhalten können, weil sich das Barytsalz so sehr schwer auswaschen läfst. Hat man die Verseifung nach irgend einer Methode bewerkstelligt, und den Alkohol, wenn er dabei angewendet wurde, abdestillirt, so mufs man die Seife in einer grofsen Menge Wasser lösen und die Lösung in der Siedhitze durch eine Säure zersetzen. Die geschmolzene Masse, die man bei dieser Operation erhält, wird nach wiederholtem Auskochen mit Wasser, in einer grofsen Menge von heifsem Alkohol gelöst. Beim Erkalten entsteht ein reichlicher Niederschlag, welcher von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt und dann wiederholt in Alkohol gelöst und durch Krystallisation wieder abgeschieden wird. Man findet zuletzt, dafs derselbe fast ganz aus dem

basischen Theile der wachsartigen Materie besteht. Die alkoholische Lösung enthält die Säure.

Indem ich nun weiter gehe, werde ich die einfachste Reinigungsmethode für diese Substanzen angeben, und die Versuche vorlegen, welche ich über die Constitution derselben gemacht habe, und welche, wie ich hoffe, in den Augen der Chemiker keinen Zweifel mehr über die eigentliche Natur jener Substanz, aus der bei weitem der gröfsere Theil des Myricins und des Wachses selbst besteht, werden aufkommen lassen.

Die erste Scheidung der Verseifungsproducte kann, wie ich angegeben habe, durch Verbindung der Säure mit Baryt und durch Auswaschen der entstehenden Salze mit Aether bewerkstelligt werden; der basische Theil der Producte wird hierbei so rein erhalten, wie nach der andern Methode.

Melissin.

Wenn man die Substanz, die der Aether, mit dem das Barytsalz ausgewaschen wurde, in Lösung enthält, aus Aether oder Alkohol krystallisiren läfst, so wird ihr Schmelzpunkt durch wiederholte Krystallisation von unter 70° C. auf über 80° erhöht. Die Schwierigkeit, mit welcher der Schmelzpunkt erhöht wurde, machte es klar, dafs die in der Lösung enthaltenen Substanzen nur durch lange Krystallisation und eine sorgfältige Aufmerksamkeit auf die Verschiedenheit der Schmelzpunkte würden getrennt werden können. Ich machte verschiedene Versuche, um eine befriedigende Reinigungsmethode zu entdecken. Zuletzt fand ich, dafs, wenn die ätherische Lösung noch warm und nach Absetzung einer erst kleinen Menge fester Masse filtrirt wurde, auf dem Filter eine Substanz zurückblieb, die einen Schmelzpunkt von 85° C., einen seidenartigen Glanz und ein sehr krystallinisches Ansehen hatte. Man kann so nur mit Schwierigkeit eine kleine Menge Substanz erhalten und es ist nöthig, während der Filtration einen Dampftrichter anzu-

werden, um die Absetzung der ganzen gelösten Masse zu verhüten. Es gelang mir nicht, den Schmelzpunkt dieses Körpers ferner zu erhöhen, und ich betrachtete denselben daher als rein. Der so erhaltene Körper krystallisirt beim Abkühlen aus dem geschmolzenen Zustand, und seine Krystallisation ist durch Streifen bezeichnet, die der Richtung, in der die Abkühlung vor sich ging, parallel sind; er erschien in jeder Beziehung, den Schmelzpunkt ausgenommen, ähnlich dem aus dem chinesischen Wachs gewonnenen Cerotin.

Ich gebe diese Methode der Darstellung dieses Körpers, da es die erste war, welche ich anwendete, und da man ihn so sehr rein gewinnen kann. Ich entdeckte indessen später die Anwendung von rectificirtem Steinkohlentheeröl als Lösungsmittel für diese Substanzen, und bei weitem die beste und einfachste Methode diesen Körper darzustellen ist, wenn man ihn aus einer solchen Lösung des Niederschlags, welcher, wie ich oben angegeben habe, nach dem Auflösen der durch die Zersetzung der Myricinseife mit einer Säure erhaltenen wachsartigen Masse in heifsem Alkohol aus diesem erhalten wird, krystallisiren läfst. Durch den Alkohol wird der basische Bestandtheil des verseiften Myricins von den Säuren getrennt. Durch die Naphtha wird der Körper mit dem Schmelzpunkt von 85° von einer andern und wahrscheinlich ähnlichen Substanz getrennt, von der ich später sprechen werde.

Dieser Körper gab, nach beiden Methoden dargestellt, bei der Analyse folgende Zahlen:

I.	0,2685	Grm.	Substanz	gaben	0,8075	CO_2	und	0,3410 HO.
II.	0,2597	„	„	„	0,7839	„	„	0,3326 „
III.	0,2780	„	„	„	0,84375	„	„	0,35325 „
IV.	0,2584	„	„	„	0,7812	„	„	0,3250 „
V.	0,2511	Grm.*)	Substanz	gaben	0,7595	CO_2	und	0,3215 HO.

*) Diese Substanz wurde direct aus Wachs gewonnen, aus welchem es sich auf dieselbe Art wie aus gereinigtem Myricin erhalten läfst.

VI. 0,2617 Grm.*) Substanz gaben 0,7870 CO_2 und 0,3295 HO.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

	berechnet		gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{60}	360	82,19	82,02	82,40	82,77	82,43	82,48	82,01
H_{62}	62	14,15	14,11	14,25	14,11	13,97	14,22	13,99
O_2	16	3,66	3,87	3,35	3,12	3,60	3,30	4,00
	438	100,00.						

Ich schlage für diesen Körper den Namen Melissin vor.

Melissinsäure.

Wenn man Melissin mit Kalk und Kali erhitzt, ein Versuch, der auch mit dem Cerotin **) gemacht wurde, so wird es wie jenes in eine Säure verwandelt. Dieselbe ist der schon beschriebenen Wachssäure ähnlich, hat indessen einen viel höheren Schmelzpunkt, nämlich von 88°—89° C.

Die Analyse wurde von drei verschiedenen Darstellungen gemacht, und gab folgende Zahlen :

1{ I. 0,2655 Grm. Substanz gaben 0,7764 CO_2 und 0,3104 HO.

2{ II. 0,2507 » » » 0,7280 » » 0,2507 »

2{ III. 0,2508 » » » 0,7333 » » 0,3077 »

3{ IV. 0,2396 » » » 0,7026 » » 0,2885 »

3{ V. 0,2580 » » » » 0,3085 »

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{60}	360	79,64	79,74	79,19	79,74	79,97	»
H_{60}	60	13,27	13,00	13,32	13,63	13,40	13,28
O_4	32	7,09	7,26	7,49	6,63	6,63	»
	452	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Es ist dies der einfachste Weg diesen Körper darzustellen, wenn man die übrigen Producte der Verseifung nicht braucht.

*) Diese Substanz wurde aus dem in einer früheren Abhandlung erwähnten Ceylonwachs gewonnen.

**) Diese Annal. Bd. LXVII.

Ich stellte das Silbersalz dieser Säure genau auf dieselbe Art dar, wie früher das der Cerotinsäure.

I. 0,6085 Grm. des Salzes gaben 0,1175 Silber.

II. 0,6780 Grm. des Salzes gaben 0,1315 Silber.

III. 0,5862 Grm. des Salzes (andere Darstellung) gaben 0,1157 Silber.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Silber	19,30	19,39	19,74.

I. 0,4619 Grm. des Salzes gaben 1,0863 CO_2 und 0,4464 HO.

II. 0,4840 „ „ „ „ 1,1337 „ „ 0,4710 „

Diese Analysen führen zu der Formel C_{60} H_{59} O_4 Ag :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C_{60}	64,38	64,13	63,90
H_{59}	10,55	10,73	10,81
O_4	5,77	25,14	25,29
Ag	19,30		
	100,00	100,00	100,00.

Die Formel des Hydrates ist also C_{60} H_{60} O_4.

Chlormelal.

Durch die Einwirkung von Chlor auf Melissin wird ein Resultat erzielt, welches dem der Einwirkung von Chlor auf Cerotin vollkommen analog ist. Die Substanz verändert ihr Aussehen in ähnlicher Weise, indem sie in ein Harz verwandelt wird.

Die Substanz wurde dargestellt und analysirt, um die Formel des Körpers festzustellen :

I. 0,4136 Grm. Substanz gaben 0,589 Grm. CO_2 und 0,1750 Grm. HO.

II. 0,4263 Grm. Substanz gaben 0,602 Grm. CO_2 und 0,1835 Grm. HO.

I. 0,6663 Grm. gaben 1,4821 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,3665 Grm. Chlor.

II. 0,6075 Grm. gaben 1,3410 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,3316 Grm. Chlor.

III. 0,6475 Grm. gaben 1,4375 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,3555 Grm. Chlor.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Chlor	55,01	54,58	54,91.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$C_{60} \left\{ \begin{matrix} H_{45,5} \\ Cl_{14,5} \end{matrix} \right. O_2$$

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_{60}	38,50	38,83	38,51
$H_{45,5}$	4,86	4,70	4,78
$Cl_{14,5}$	54,90	56,47	56,71
O_2	1,74		
	100,00	100,00	100,00.

Durch die Einwirkung des Chlors werden, wie bei dem Cerotin, zwei Aequivalente Wasserstoff ausgeschieden, ohne durch Chlor ersetzt zu werden, während der fernere Vorgang eine Substitution ist; der Körper ist dem Chloral analog.

Die Destillationsproducte des Melissins sind denen des Cerotins entsprechend. Die Substanz geht theils unverändert über, theils wird sie mit Verlust an Wasser in festen Kohlenwasserstoff verwandelt. Auch die Schwefelsäure verbindet sich damit unter denselben Bedingungen, wie mit dem andern Wachsalkohol.

Palmitinsäure, ein Verseifungsproduct des Myricins.

Das Melissin ist in jedem zum Auswaschen des Barytsalzes anwendbaren Lösemittel so schwer löslich, dafs es auf diese Art nicht von der Säure getrennt werden kann. Man kann es

indessen durch einfache Krystallisation abscheiden. Die alkoholische Lösung, aus welcher das Melissin auskrystallisirt ist, enthält, nachdem sie beträchtlich concentrirt und von jedem beim Abkühlen entstehenden Niederschlag befreit wurde, höchstens noch eine Spur jener Substanz. Die Säuren sind in Alkohol sehr löslich und krystallisiren nur bei bedeutender Concentration aus ihrer Lösung. Man destillirt den Alkohol bis zum Krystallisationspunkt ab, und wählt zur Darstellung der reinen Substanz nur die ersten Portionen der fetten Säure. Diese wird mit Kali gekocht, mit Baryt verbunden und mit Aether ausgewaschen.

Bei dem Zersetzen des Barytsalzes mit Chlorwasserstoffsäure scheidet sich eine fette Säure, von dem Ansehen der Margarin- oder Palmitinsäure ab, welche letztere in der That die Hauptsäure des Wachses ist. Sie ist indessen mit einer anderen Säure von niedrigerem Schmelzpunkte gemischt, weshalb es gut ist für ihre Darstellung, wie ich erwähnt habe, nur die erste Krystallisation zu benutzen. Von diesem anderen Körper läfst sich die Palmitinsäure nur sehr langsam trennen. Durch lang fortgesetzte Krystallisation aus Aether erhält man eine Säure mit einem Schmelzpunkt von 62° C., der nicht ferner erhöht werden kann.

Diese Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,2486 Grm. Substanz gaben 0,6877 CO_2 und 0,2780 HO.
II. 0,2605 „ „ „ 0,7145 „ „ 0,2900 „
III. 0,2542 „ „ „ 0,6937 „ „ 0,2847 „

Das Silbersalz wurde, wie in den übrigen Fällen, durch Niederschlagen aus der ammoniakalischen Lösung der Säure dargestellt.

I. 0,6885 Grm. dieses Salzes gaben 0,2005 Grm. Silber.
II. 0,6602 „ derselben Darstell. gaben 0,1920 Grm. Silber.
III. 0,6230 „ einer andern Darstell. „ 0,1820 „ „
IV. 0,6090 „ derselben Darstell. „ 0,17625 „ „

V. 0,6710 Grm. einer andern Darstellung gaben 0,1970 Grm. Silber.

VI. 0,7440 Grm. derselben Darstell. gaben 0,2185 Grm. Silber.

In 100 Theilen :

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
29,12	29,23	29,21	28,94	29,35	29,36.

I. 0,4458 Grm. der ersten Darstellung gaben 0,8690 CO_2 und 0,3495 HO.

II. 0,4463 Grm. der ersten Darstellung gaben 0,8700 CO_2 und 0,3555 HO.

III. 0,5896 Grm. der zweiten Darstellung gaben 0,7545 CO_2 0,3065 HO.

Das Silbersalz ist in der ammoniakalischen Flüssigkeit durchaus nicht unlöslich, so dafs bei der Darstellung des Salzes nach dieser Methode eine gewisse Theilung der Substanz bewirkt wird. Wäre irgend eine Verunreinigung zugegen gewesen, so hätte sie bei der Analyse der von dem Silbersalz wieder abgeschiedenen Säure entdeckt werden müssen.

I. 0,2523 Grm. der so wieder abgeschiedenen Säure gaben 0,6970 CO_2 und 0,2850 HO.

II. 0,2280 Grm. der wieder so abgeschiedenen Säure gaben 0,6255 CO_2 und 0,2570 HO.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	75,38	74,82
Wasserstoff	12,56	12,52
Sauerstoff	12,06	12,66
	100,00	100,00.

Diese Analysen sowohl, als auch die der mit Silber noch nicht verbundenen Säure stimmen mit der Formel der Palmitinsäure, $C_{32}\ H_{32}\ O_4$ überein, mit welcher sie auch durch ihren Schmelzpunkt identificirt wird. Wir geben hier die Zahlen aus der Analyse der Säure und des Silbersalzes, verglichen mit den berechneten :

	berechnet		gefunden I.	II.	III.
C_{32}	192	75,0	75,42	74,80	74,43
H_{32}	32	12,5	12,43	12,36	12,43
O_4	32	12,5	12,15	12,84	12,14
	256	100,00	100,00	100,00	100,00.

	berechnet		gefunden I.	II.	III.
C_{32}	192,0	52,8	53,16	53,22	52,82
H_{31}	31,0	8,5	8,70	8,85	8,75
O_4	32,0	9,0	38,14	37,93	38,43
Ag	108,1	29,7			
	363,1	100,0	100,00	100,00	100,00.

Destillation des Myricins.

Die Entdeckung der Cerotinsäure machte es ersichtlich, dafs man, um die Destillationsproducte des Myricins, und besonders die Säuren, in reinem Zustande zu erhalten, vor Anfang der Destillation des Wachses zuerst diesen Körper entfernen müsse. Ich gebe das Resultat dieses Versuchs mit dem Myricin. Die ersten Portionen des Destillats bestehen fast ganz aus Säuren, die letzten aus Kohlenwasserstoffen. Während der Destillation bemerkt man einen Geruch nach Buttersäure, der aber schwächer zu werden schien, wenn das Wachs sehr lange mit Alkohol gekocht worden war. Obgleich die Trennung der Säuren von den Kohlenwasserstoffen durch die Destillation beinahe vollständig bewerkstelligt werden kann, so ist es doch nicht rathsam, dieses zu thun, sondern es ist besser, nachdem man das Destillat mit Wasser gekocht hat, das Ganze mit Kali zu verseifen. Man kann die Seife hernach mit einem Heber von den Kohlenwasserstoffen trennen, welche auf der Oberfläche schwimmen.

Palmitinsäure, ein Destillationsproduct des Myricins.

Hat man die Säure auf die gewöhnliche Weise durch Auswaschen des Barytsalzes mit Aether und die übrigen dazu nothwendigen Operationen gereinigt, so zeigt sie ein den übrigen durch die Verseifung erhaltenen Säuren ähnliches Aeufsere. Man kann den Schmelzpunkt durch Krystallisation auf 62° C. bringen.

I. 0,2592 Grm. der Säure gaben 0,7165 CO_2 und 0,2931 HO.
II. 0,2500 „ „ „ „ 0,6865 „ „ 0,2792 „
III. 0,2775 „ „ „ „ 0,7592 „ „ 0,3110 „

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	75,39	74,89	74,61
Wasserstoff	12,58	12,40	12,45
Sauerstoff	12,03	12,71	12,94
	100,00	100,00	100,00.

Das Silbersalz wurde wie vorher dargestellt und gab folgende Zahlen :

I. 0,5006 Grm. des Salzes gaben 0,1479 Silber.
II. 0,2295 „ „ „ „ 0,0685 „

In 100 Theilen :

	I.	II.
Silber	29,54	29,84.

0,3505 Grm. desselben Salzes gaben 0,6873 CO_2 und 0,2758 HO; in 100 Theilen :

Kohlenstoff	53,47
Wasserstoff . . .	8,74
Sauerstoff und Silber	37,79
	100,00.

Diese Zahlen beweisen die Identität der durch Destillation des Myricins erhaltenen Säure mit derjenigen, welche durch Verseifung aus derselben Substanz erhalten wurde.

Man hat grofse Schwierigkeiten zu überwinden, um von dieser Säure eine nur zur Bestimmung ihrer Formel hinreichende

Quantität zu erhalten. Um nur eine kleine Menge zu bekommen, auf deren Reinheit man sich verlassen kann, mufs man schon mit einer grofsen Quantität der unreinen Säure arbeiten und zur Darstellung dieser wiederum mufs man reines, von Cerotinsäure freies Myricin anwenden, welches in grofser Menge nicht leicht zu erlangen ist.

Diese Schwierigkeiten verhinderten mich, weitere Versuche mit dieser Säure anzustellen; die Identität derselben mit Palmitinsäure indessen, wie sie von Frémy und Stenhouse aus Palmöl und von Sthamer aus Japanischem Wachs erhalten wurde, ist ausgemacht. Ich gebe zur Vergleichung die Silberbestimmung, welche diese Chemiker aus dem Silbersalz der Palmitinsäure gemacht haben. Sie erhielten in 100 Theilen :

	Frémy *)			Stenhouse **)	Sthamer ***)
Silber	29,60	29,23	29,42	29,28	29,51

Auch die Säure, welche Varrentrapp †) durch die Oxydation der Oelsäure vermittelst Kalk und Kali erhielt, welche ebenfalls ihren Schmelzpunkt bei 62° C. hat, scheint dieselbe zu seyn. Die Silberbestimmungen dieser Säure ergaben in 100 Theilen :

29,27 29,45 29,13,

Zahlen, die mit den meinigen gleich lauten.

Melen.

Es ist wohlbekannt, dafs eines der Hauptproducte der trocknen Destillation des Wachses ein fester Kohlenwasserstoff ist. Ettling ††), der diese Substanz zuerst analysirte, schlofs

*) Diese Annalen Bd. XXXVI, S. 45. Silberbestimmungen V. VI. VII.

**) Ebendaselbst S. 52. Das Mittel von 5 genau übereinstimmenden Bestimmungen. Diese Säure schmolz bei 60° C.

***) Ebendas. Bd. XLIII, S. 342. Das Mittel von drei Bestimmungen.

†) Ebendas. Bd. XXXV, S. 209.

††) Ebendas. Bd. XLII, S. 259.

aus ihrem Schmelzpunkt, dem Resultat der Analyse und ihren allgemeinen Eigenschaften, dafs sie mit dem Paraffin, ein damals erst kurz vorher von Reichenbach entdeckter Kohlenwasserstoff, identisch sey. Der Kohlenwasserstoff des Wachses trug daher den Namen des Paraffins.

Man nahm nach den Analysen von Ettling und Gay-Lussac an, dafs diese Substanz mit dem ölbildenden Gase isomer sey.

Neuerlich indessen wurde diefs von Lewy bestritten, der Paraffin von verschiedenem Ursprung analysirte und nachzuweisen glaubte, dafs es einen gröfseren Gehalt an Wasserstoff besitze, als man vorher angenommen hatte. In der That gaben seine Analysen im Mittel:

Kohlenstoff	85,03
Wasserstoff	14,87
	99,90,

Zahlen, welche mit der früheren Ansicht nicht bestehen können. Es ist indessen die Frage, ob Herr Lewy mit einem reinen chemischen Körper arbeitete, worüber wir keine Sicherheit haben können.

Meine eignen Versuche bestätigen die Analysen von Ettling und die für jenen Körper anfänglich angenommene Zusammensetzung, welche sich auch durch theoretische Betrachtungen als die wahrscheinlichere erweist; aber ich habe keinen Grund, den Kohlenwasserstoff des Wachses mit dem Paraffin von Reichenbach für identisch zu halten. Diesen Namen hat man, ohne zu unterscheiden, jener ganzen Klasse von festen Kohlenwasserstoffen beigelegt, welche die Formel: $C_m H_m$ entweder wirklich oder nur annäherungsweise haben und deren Identität man sicher annehmen zu können glaubte, ohne eine wahre Kenntnifs über die chemische Natur derjenigen Substanzen zu haben, aus deren Zersetzung durch Hitze diese Verbindungen hervorgingen. Die verschiedenen Schmelzpunkte dieser Substanzen machen uns

indessen sogleich auf einen Unterschied zwischen denselben aufmerksam. Das Paraffin des Hrn. Lewy schmolz bei 46,8°. Ein Stück Paraffin aus Holz, das mir Professor Liebig gab, der es selbst von Reichenbach, dem Entdecker, erhalten hatte, schmolz bei 43,5°, Ettling's Paraffin bei 57—58° C. Ich mufs bekennen, dafs es schwierig für mich ist, die Substanz, welche Lewy in einem der Reinheit nahen Zustande mit dem von ihm angegebenen Schmelzpunkte aus dem Wachs analysirt haben mag, herauszufinden, da nichts leichter ist, als den Schmelzpunkt des Paraffins aus dem Wachse auf 56° C. zu bringen, obgleich über diese Temperatur hinaus nur mit Schwierigkeit eine Veränderung in demselben hervorgebracht werden kann. Cerin allein giebt bei der Destillation kaum eine Spur dieses Kohlenwasserstoffs, während derselbe ein hauptsächliches Product der Destillation des Myricins ausmacht. Die Palmitinsäure wird durch Verseifung abgeschieden und die Darstellung unseres Körpers ist im Allgemeinen die nämliche, wie in dem ähnlichen Falle bei dem chinesischen Wachs die des Cerotens, mit welchem er ganz analog ist. Wenn der Kohlenwasserstoff aus der Destillation von reinem Myricin gewonnen ist und die Säuren durch Kochen mit Kali daraus entfernt worden sind, wird er in einer Presse zwischen Löschpapier ausgepreſst. Er hat dann einen Schmelzpunkt von ungefähr 56° C., welcher durch weitere Krystallisation aus Aether auf 60° C. gebracht werden kann. Die Analyse der so dargestellten Substanz zeigt die Gegenwart eines sauerstoffhaltigen Körpers neben dem Kohlenwasserstoff an.

0,2606 Grm. der Substanz gaben 0,8094 CO_2 und 0,3402 HO; in 100 Theilen:

Kohlenstoff	84,74
Wasserstoff	14,51
Sauerstoff	0,75
	100,00.

Eine andere Analyse gab ein ähnliches Resultat. Diefs veranlafste mich, die Substanz nach einer etwas anderen Methode darzustellen. Nachdem ich das Paraffin nach der beschriebenen Weise ausgepreſst hatte, so rectificirte ich es über Kali, welches die sauerstoffhaltige Verbindung zerstört. Das Destillat ist vollkommen weifs: es enthält ein wenig Oel, welches man abermals auspressen kann. Der Schmelzpunkt läfst sich jetzt durch Krystallisation aus reinem Aether auf 62° C. erhöhen. Diese Substanz wurde analysirt.

0,2610 Grm. gaben 0,8165 CO_2 und 0,3393 HO.

Diese Zahlen entsprechen in 100 Theilen ziemlich denjenigen, welche die Formel C_m H_m verlangt.

	berechnet	gefunden
C_m	85,71	85,31
H_m	14,28	14,44
	99,99	99,75.

Der Unterschied zwischen dem berechneten und dem gefundenen Wasserstoff ist nur 0,16 pC., also der Theorie so nahe, als man bei den Analysen derartiger Stoffe erwarten kann. Cerotin schmilzt bei 81°; der Kohlenwasserstoff, den ich Ceroten genannt habe, bei 57—58° C. Melissin schmilzt bei 85° und der Kohlenwasserstoff des Wachses bei 62° C.; alle zeigen einen vollkommen analogen Unterschied in ihren Schmelzpunkten. Da es so vieler Operationen bedarf, um den Kohlenwasserstoff in reinem Zustande zu bekommen, so war es mir unmöglich, mit der reinen Substanz weitere Versuche zu machen. Die Analysen indessen, die Analogie jenes anderen Körpers und die Art seiner Bildung können keinen Zweifel lassen, dafs es der Kohlenwasserstoff des Wachsalkohols, C_{60} H_{60}, ist, für den ich den Namen Melen vorschlage.

Die chemische Beschaffenheit des Myricins.

Die Analogie der Zersetzungsproducte des Myricins durch Alkalien und Hitze mit denen des chinesischen Wachses und

des Wallraths unter ähnlichen Umständen, könnte uns vermuthen lassen, dafs die Substanzen, welchen jene Producte ihre Entstehung verdanken, in einer ähnlichen Beziehung zu einander stünden. Versuchen wir es indessen mit den Zahlen, welche die Analysen dieses Körpers uns gegeben haben, z. B. mit denen von Ettling *) oder von Lewy **), eine Formel zu berechnen, welche uns über diese Zersetzungsproducte einen rationellen Aufschlufs geben könnte, so finden wir einen beträchtlichen Mangel an Kohlenstoff. Ich gebe eine von Lewy's Analysen, welche mit anderen Analysen von ihm selbst oder von andern Chemikern hinreichend übereinstimmen ***) :

Kohlenstoff	80,28
Wasserstoff	13,34
Sauerstoff	6,38
	100,00.

Die Formel $C_{92}\ H_{92}\ O_4$, welche die Zersetzungen auf eine einfache Weise erklären würde :

$C_{32}\ H_{31}\ O_3$	$C_{32}\ H_{32}\ O_4$
$C_{60}\ H_{61}\ O$	$C_{60}\ H_{60}$
$C_{92}\ H_{92}\ O_4$	$C_{92}\ H_{92}\ O_4$

verlangt die Zahlen :

		berechnet
C_{92}	552	81,65
H_{92}	92	13,60
O_4	32	4,73
	676	99,99

welche mit den gefundenen verglichen, eine Differenz von anderthalb Procent Kohlenstoff ergeben, zu grofs, um sie einem zufälligen Fehler zuzuschreiben.

---

*) Diese Annalen Bd. II, S. 267.

**) Ann. de Chimie XIII, 443.

***) Ebendaselbst.

Ich habe angegeben, dafs die Zersetzungen des Myricins bei weitem nicht so einfach sind, als die des chinesischen Wachses, und dafs lange und wiederholte Krystallisationen nothwendig sind, um die Säure oder den Wachsalkohol zu erhalten. Diefs führte mich auf die Vermuthung, dafs das sogenannte Myricin kein reiner chemischer Körper, sondern eine Mischung von zwei oder mehreren sey. Der Versuch bestätigte meine Ansicht.

Der Rückstand des Wachses nach der Entfernung der Cerotinsäure durch Kochen mit Alkohol schmilzt bei 64° C. Er ist nur wenig löslich in Alkohol, aber reiner Aether löst ihn ohne grofse Schwierigkeit. Er krystallisirt aus dieser Lösung in leichten federartigen Krystallen. Dieser Niederschlag und der Rückstand der zur Trockenheit verdampften Lösung haben verschiedene Schmelzpunkte. Ich konnte auf diese Art den Schmelzpunkt des Niederschlags über 71,5° erhöhen. Noch leichter läfst sich diefs durch Zusatz einer kleinen Menge Steinöl zu dem Aether bewirken.

Die folgenden Analysen sind mit einer Substanz von 72° Schmelzpunkt gemacht, die nach wiederholten Krystallisationen aus der heifsen Lösung auf dem Filter abgeschieden wurde, das ich durch einen Dampftrichter warm erhielt. Ich konnte den Schmelzpunkt nicht über 72° erhöhen. Die Substanz hat jetzt ein sehr krystallinisches Ansehen, wodurch sie sich sogleich von dem unreinen Myricin unterscheidet, und etwa die Festigkeit des Wachses. Ich betrachte sie in diesem Zustande als rein.

I. *) 0,2592 Grm. Substanz gaben 0,7735 CO_2 und 0,3135 HO.
II. 0,2243 » » » 0,6720 » » 0,269 »

*) Die vollständige Verbrennung dieser Wachssubstanzen ist schwer, und ich mufste viele Versuche machen, um die beste Methode für die Analyse herauszufinden. Chromsaures Bleioxyd war das gewöhnliche Verbrennungsmittel. Macht man übrigens die Verbrennung sehr langsam, so glaube ich, dafs sie auch allein mit Kupferoxyd

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	81,38	81,70
Wasserstoff	13,44	13,33
Sauerstoff	5,18	4,97
	100,00	100,00.

Diese Zahlen unterscheiden sich wesentlich von allen, die vorher für irgend eine aus dem Myricin gewonnene Substanz erhalten wurden, und auch von denen, welche ich selbst für Substanzen von niedrigerem Schmelzpunkt erhalten habe. Das krystallinische Aussehen bezeichnet die Reinheit der Substanz, und ungeachtet der geringen Differenz in dem Wasserstoffgehalt, kann man diesen Körper nur als die Verbindung C_{92} H_{92} O_4 betrachten, mit deren berechneten Procenten die gefundenen übereinstimmen. Ich mufs erwähnen, dafs diese Substanz nur mit grofser Schwierigkeit abscheidbar ist. Der nächste Niederschlag aus der Lösung, aus welcher dieser Körper erhalten wurde, hatte seinen Schmelzpunkt einen halben Grad niedriger und gab bei der Analyse weniger Kohlenstoff, nämlich 81,0 pC.

Der gröfsere Theil der schwer verseifbaren Bestandtheile des Wachses scheint aus dem Körper zu bestehen, dessen Analyse ich eben gegeben habe, und dem wir den Namen Myricin beilegen können. Das Myricin wird indessen noch von einem andern Körper begleitet, dessen Zersetzungsproducte mit Kali sowohl bei dem, bei der Verseifung der unreinen Substanz entstehenden Alkohol, als bei der Säure gefunden werden, und welche, wie gesagt, die reine Darstellung dieser Körper

---

ausgeführt werden kann. Die gröfsere Anzahl solcher Analysen wurde in dieser Untersuchung von meinem Assistenten, Hrn. L. Hoffmann gemacht, dessen Sorgfalt und Geschick ich viel hierin verdanke.

sehr erschweren. Ich will einige weitere Versuche anführen, welche einiges Licht auf die Natur dieser Substanz werfen, obgleich ich nicht sagen kann, dafs ihre Geschichte genügend aufgeklärt ist. Die Aether- oder Naphthalösung, aus welcher das Melissin mit dem Schmelzpunkt von 85° abgeschieden wurde, enthält immer noch eine grofse Menge einer Substanz von ähnlichem Ansehen, aber mit einem weit niedrigeren Schmelzpunkt als der des Melissins selbst. Sehen wir indessen von dieser Differenz in den Schmelzpunkten ab, so zeigt uns die Analyse nur einen kleinen, oder eigentlich gar keinen Unterschied in der Zusammensetzung der verschiedenen Portionen dieser Substanz.

So gaben z. B. in dem Falle einer Substanz von 78,5° C.
0,2522 Grm. 0,764 CO_2 und 0,324 HO
und in 100 Theilen :

Kohlenstoff	82,59
Wasserstoff	14,27
Sauerstoff	3,14
	100,00.

Von einer Substanz, die bei 72° schmolz, gaben :
0,249 Grm. 0,7507 CO_2 und 0,3170 HO.
In 100 Theilen :

Kohlenstoff	82,22
Wasserstoff	14,14
Sauerstoff	3,64.

Andere Analysen gaben ähnliche Resultate.

Diese Analysen unterscheiden sich nicht wesentlich von einander und geben genau die Zahlen des Melissins selbst. Die Zahlen lassen sich indessen auch mit einer Menge anderer Formeln als der des Melissins in Zusammenhang bringen. Der Schmelzpunkt bei 72° ist aufserordentlich constant. Ich verschaffte mir eine Portion der Substanz, welcher dieser Schmelzpunkt zukam, indem ich das Melissin, welches sich aus der

heifsen ätherischen Lösung abschied, wiederholt abfiltrirte. Bei einem gewissen Zeitpunkte war kein Unterschied zwischen den Schmelzpunkten derjenigen Portion, welche sich aus der heifsen Flüssigkeit auf das Filter absetzte, und derjenigen, welche erst nach dem Durchlaufen auskrystallisirte, zu bemerken. Der Schmelzpunkt war in beiden Fällen 72°. Erhitzte man mit Kalk und Kali, wie bei dem Melissin, so gab diese Substanz ebenfalls eine Säure, welche nach der Reinigung von denen der Melissinsäure ganz verschiedene Zahlen lieferte. Diese Säure schmolz bei 77,5° C.

I. 0,2560 Grm. gaben 0,735 CO_2 und 0,3015 HO.
II. 0,2670 » » 0,765 » » 0,3110 »
III. 0,2551 » » 0,730 » » 0,2995 »

Diese Zahlen entsprechen der Formel C_{49} H_{49} O_4 :

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
C_{49}	78,4	78,28	78,14	78,05
H_{49}	13,0	13,09	12,94	13,05
O_4	8,6	8,63	8,92	8,90
	100,0	100,00	100,00	100,00.

Zwischen der zweiten und dritten Analyse hatte man die Substanz zweimal aus Aether krystallisiren lassen. Der von dem Aether gelöste Theil hatte denselben Schmelzpunkt von 78°, wie die Substanz auf dem Filter.

Das Silbersalz dieser Säure gab folgende Zahlen :

I. 0,617 Grm. gaben nach dem Glühen 0,1375 Grm. Silber.
II. 0,7315 » » » » » 0,1625 » »

In 100 Theilen :

	I.	II.
Silber	22,28	22,21.

I. 0,5045 Grm. des Salzes gaben 1,1270 CO_2 und 0,4572 HO.
II. 0,5182 » » » » 1,1505 » » 0,4670 »

Diese Zahlen stimmen mit der Formel C_{49} H_{48} O_4 Ag :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
C_{49}	60,9	60,80	60,56
H_{48}	9,9	10,05	10,01
O_4	6,8	29,15	29,43
Ag	22,4		
	100,0	100,00	100,00.

Vergleichen wir die Zahlen dieser Säure mit jenen der Substanz aus deren Oxydation sie hervorging, so müssen wir sehen, dafs es unmöglich ist, die Veränderungen auf die nämliche einfache Weise zu erklären, wie bei andern derartigen Fällen der Umsetzung. Es wäre nicht schwer, eine Formel herauszurechnen, welche eine Erklärung ohne besonderen Zwang geben würde, aber es ist kaum der Mühe werth dieses zu thun, da es trotz der Uebereinstimmung der berechneten und der gefundenen Zahlen unmöglich ist, mit Gewifsheit anzugeben, ob sowohl die Säure, wie der Körper, aus dem sie gewonnen wurde, chemisch reine Substanzen sind. Die Schwierigkeit, das Melissin vollkommen abzuscheiden, ist zu grofs, als dafs wir hoffen könnten, es nach der von mir angegebenen Methode vollständig zu entfernen. Der Versuch, die Substanz von 72° Schmelzpunkt in gröfseren Quantitäten zu gewinnen, mifsglückte mir. Der Schmelzpunkt einer andern Portion, bei 75° C., war sehr constant, aber als ich diese Substanz in ziemlicher Menge mit Kalk und Kali oxydirte, entstanden Säuren, welche sich durch die Krystallisation auf dieselbe Weise von einander trennen liefsen, wie die Substanz, aus der sie entsprungen waren und deren Reinigung und vollständige Abscheidung dieselben Schwierigkeiten darbot. Ich erhielt auf diesem Wege eine Säure mit einem Schmelzpunkt von fast 85°, dem der Melissinsäure, und eine andere mit einem Schmelzpunkt unter 77°, der aber nicht constant genug war, um mich zu veranlassen, weiter darauf einzugehen. Ich gebe indessen diese Analysen, da sie zweifellos

unter den Producten der Verseifung des Wachses die Existenz eines andern Körpers neben dem Melissin darthun, welcher durch Oxydation in eine Säure mit der Formel : C_m H_m O_4 verwandelt wird. Da nur ein reiner Körper, oder eine Mischung von Säuren dieser Reihe die von mir dargelegten Resultate geben konnten und da die reine Darstellung so sehr schwierig ist, so können wir mit aller Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs die Säure eine sehr grofse Anzahl Kohlenstoffäquivalente enthält, mag sie nun die von mir oben angegebene Formel haben oder nicht.

Man findet neben der Palmitinsäure von 62° eine andere Säure mit einem viel niedrigeren Schmelzpunkt, deren Trennung von der Palmitinsäure ähnliche Schwierigkeiten bietet, wie diejenige der mit dem Melissin gemischten Substanz von diesem selbst. Diese Säure ist sehr löslich in Alkohol, fühlt sich fettig an und hat einen sehr niedrigen Schmelzpunkt. Ich will indessen nicht behaupten, dafs der andere Wachsalkohol in Verbindung mit dieser fettigen Säure in dem Wachs enthalten ist, indem ihre Anwesenheit wahrscheinlich einen andern Ursprung hat.

Dieser Alkohol kann möglicher Weise, wie das Melissin, mit der Palmitinsäure verbunden, oder auch in einer andern durchaus verschiedenen Form in dem Myricin enthalten seyn. Das Myricin behält selbst nach langem Kochen mit Alkohol einen schwachen Wachsgeruch und es ist wahrscheinlich, dafs jene fettige Säure das Product der Einwirkung des Kali's auf das Oel ist, welches einen Bestandtheil des Wachses ausmacht und aus dem ich in der That eine derartige Säure dargestellt habe. Dieses Oel, oder besser Fett, welches von Lewy analysirt wurde, ist ein sehr merkwürdiger Körper; während die übrigen Bestandtheile des Wachses in reinem Zustand geruchlos und krystallinisch sind, verdankt diesem das Wachs seine Klebrigkeit und seinen eigenthümlichen Geruch. Ich selbst habe einige Versuche über die Natur dieses Oels gemacht und bekam eben-

falls eine Säure und eine unverseifbare Substanz; ich will indessen hier nicht näher auf diesen Gegenstand eingehen, indem ich später die Untersuchung desselben wieder aufzunehmen hoffe.

Ich darf nicht unterlassen, in Bezug auf das Bienenwachs von Ceylon, von dem ich in einer früheren Abhandlung sprach und welches keine Cerotinsäure enthielt, zu erwähnen, dafs es alle allgemeinen Charactere des übrigen Theils des Wachses nach Abscheidung der Cerotinsäure besitzt. Es enthält, wie das unreine Myricin, mehr als eine Substanz. Das Wachs selbst schmilzt bei 65,5° C. Digerirt man es mit Aether in der Kälte, so nimmt dieser eine Portion auf und der Rückstand hat jetzt seinen Schmelzpunkt bei 67°; löst man es in Aether und filtrirt die Lösung noch warm von dem daraus krystallisirenden Niederschlag, so erhält man eine Substanz, die bei 72° schmilzt, von krystallinischem Ansehen und die von einer Kalilösung kaum angegriffen wird, sich aber mit geschmolzenem Kali leicht verseift, kurz, welche in allen ihren Eigenschaften dem reinen Myricin gleicht. Die Verseifungsproducte des Wachses selbst gleichen genau denen des unreinen Myricins und die Trennung ist mit ähnlichen Schwierigkeiten verbunden.

Man erhält daraus eine Säure mit dem Charakter der Palmitinsäure und ich gewann ebenfalls aus diesem Wachs das Melissin mit einem Schmelzpunkt von 84°. Die Analyse VI machte ich mit dem Product einer Darstellung aus dem Ceylonwachs.

Ich will jetzt die Resultate dieser Untersuchung zusammenstellen, indem ich eine Uebersicht der hauptsächlichsten Verbindungen gebe, welche in dieser und der vorhergehenden Untersuchung abgehandelt sind. Diese Zusammenstellung wird auf einen Blick ihre Beziehungen zu einander und zu den natürlichen Stoffen, aus deren Zersetzung sie entspringen, übersehen lassen.

Cerotinsäure (Cerin) . . $C_{54}\ H_{54}\ O_4$

Chlorcerotinsäure . . . . $C_{54}\ \left|\begin{matrix}H_{42}\\Cl_{12}\end{matrix}\right.\ O_4$

Cerotinäther . . . . . $C_{58}\ H_{58}\ O_4 = \left|\begin{matrix}C_{54} & H_{53} & O_3\\C_4 & H_5 & O\end{matrix}\right.$

Chlorcerotinäther . . . . $C_{58}\ \left|\begin{matrix}H_{46}\\Cl_{12}\end{matrix}\right.\ O_4 = \left|\begin{matrix}C_{54} & \left|\begin{matrix}H_{41}\\Cl_{12}\end{matrix}\right. & O_3\\C_4 & H_5 & O\end{matrix}\right.$

Cerotin . . . . . $C_{54}\ H_{56}\ O_2$

Schwefels. Cerotyloxyd . $C_{54}\ H_{55}\ O\ +\ HO,\ SO_3$

Chlorcerotal . . . . . $C_{54}\ \left|\begin{matrix}H_{41}\\Cl_{13}\end{matrix}\right.\ O_2$

Ceroten (Paraffin) . . . $C_{54}\ H_{54}$

Chlorceroten . . . . . $\left\{\begin{matrix}C_{54}\ \left|\begin{matrix}H_{35}\\Cl_{19}\end{matrix}\right.\\C_{54}\ \left|\begin{matrix}H_{33}\\Cl_{21}\end{matrix}\right.\\C_{54}\ \left|\begin{matrix}H_{32}\\Cl_{22}\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$

Chinesisches Wachs . . . $C_{108}\ H_{108}\ O_4 = \left|\begin{matrix}C_{54} & H_{53} & O_3\\C_{54} & H_{55} & O\end{matrix}\right.$

Melissin . . . . . $C_{60}\ H_{62}\ O_2$

Chlormelal . . . . . $C_{60}\ \left|\begin{matrix}H_{45,5}\\C_{14,5}\end{matrix}\right.\ O_2$

Melissinsäure . . . . . $C_{60}\ H_{60}\ O_4$

Melen (Paraffin) . . . . $C_{60}\ H_{60}$

Palmitinsäure . . . . . $C_{32}\ H_{32}\ O_4$

Myricin (rein) . . . . . $C_{92}\ H_{92}\ O_4 = \left|\begin{matrix}C_{32} & H_{31} & O_3\\C_{60} & H_{61} & O.\end{matrix}\right.$

Ich möchte zu diesem Verzeichnifs die Säure: $C_{40}\ H_{40}\ O_4$ hinzufügen, deren Constitution ich indessen aus den angeführten Gründen nicht für genügend festgestellt halte.

Nach der Aehnlichkeit in der äufseren Erscheinung und in den Eigenschaften, welche Wachs und Fett zeigen, sollten wir natürlicherweise eine innige chemische Beziehung dieser beiden

Substanzen unter einander vermuthen. Diese Vermuthung liefs die Idee entstehen, dafs Wachs in Fett verwandelt werden könne, und die Hypothese, dafs das Wachs als der Aldehyd der Stearinsäure betrachtet werden müsse und durch eine einfache Oxydation in diese Säure verwandelt werden könne. Diese Ansicht über die chemische Natur des Wachses ist durchaus unbegründet; aus der vorhergehenden Untersuchung gelangen wir übrigens zu der Kenntnifs einer nicht weniger merkwürdigen Beziehung zwischen diesen Substanzen.

Die Margarinsäure war vor nicht langer Zeit das letzte Glied in jener merkwürdigen Reihe von Säuren, mit der allgemeinen Formel: $C_m H_m O_4$, welche, mit der Ameisensäure beginnend, die Essigsäure, die flüchtigen Säuren der Butter und die Säure des Wallraths umfafste, und Aethal war der letzte der entsprechenden Alkohole. In den Säuren und Alkoholen des Wachses, die wir in dieser und der vorhergehenden Abhandlung betrachtet haben, sehen wir Körper von dem äufsersten Ende jener Reihe, die zu der Margarinsäure und dem Aethal in derselben Beziehung stehen, wie die Essigsäure und Buttersäure und wie der Alkohol und das Fuselöl an dem Anfang. Eine zwischen inne liegende Säure, $C_{44} H_{44} O_4$, hat Herr Völker *) kürzlich in dem Oel der Guilandina Moringa entdeckt und die Untersuchung der zahlreichen Klasse von Oelen und Wachsarten wird uns ohne Zweifel noch andere Körper dieser Gruppe kennen lehren.

Ungeachtet der vielen verschiedenen Eigenschaften dieser Körper finden wir ihre chemische Analogie constant und die wechselseitige Beziehung der Säure, des Alkohols und des Kohlenwasserstoffs ist dieselbe zwischen Körpern, welche sechzig, wie zwischen solchen, welche nur vier Aequivalente Kohlenstoff enthalten. Durch wenigstens die Hälfte der Reihe ist der phy-

*) Diese Annalen Bd. LXIV, S. 342.

sische Typus des Fettes vorherrschend. Da ein Fett ohne Zweifel nur eine weiche Art Wachs ist, sollte nicht der Alkohol nur ein Fett in sehr flüssiger Form seyn? Alkohol ist bis jetzt noch nicht verdichtet worden, aber man kann wohl die Vermuthung aufstellen, dafs er, wenn diefs geschähe, als ein Wachs oder Fett erscheinen würde.

Der unmittelbare Versuch hat uns gezeigt, dafs in dem Körper der Biene Zucker in Wachs verwandelt wird. Eine einfache Analyse der beiden Substanzen erwies, dafs beide Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnifs enthielten und dafs man die Verwandlung durch eine einfache Desoxydation des Zuckers erklären könne. Die Art und Weise, wie diese Veränderung bewirkt wird, wissen wir nicht. Die wahre Formel dieser Wachssubstanzen zeigt uns indessen, dafs sie einen gemeinsamen Typus mit eben jenen Körpern haben, welche die gewöhnlichen Producte der Gährung sind und dafs sie mit diesen durch die stärksten chemischen Analogieen verwandt sind. Eine neue Weise der Gährung liefs uns Buttersäure aus Zucker gewinnen, sollte nicht eine andere Art der Gährung Wachs hervorbringen können?

Ehe wir die Natur aller Bestandtheile des Wachses kennen, ist es nutzlos, über das Gesetz einer solchen Veränderung zu speculiren. Obgleich das Wachs selbst kein chemisch reiner Stoff ist, sondern eine Mischung von Körpern, die in ihrem Gehalt an Kohlenstoff beinahe um drei Procent differiren, so liefert doch die Analyse des ganzen Bienenwachses Resultate, die unter verschiedenen Sorten, welche ich untersucht habe, keinen durch die Analyse nachweisbaren Unterschied in der Zusammensetzung zeigen. Diefs macht es wahrscheinlich, dafs der Vorgang ein bestimmter ist und dafs der Zucker in allen Fällen dieselbe Menge Sauerstoff verliert, obgleich die zurückbleibenden Elemente in verschiedenen Fällen verschieden gruppirt seyn können.

Ueber die Isolirung der organischen Radicale;

von Dr. *Edward Frankland.*

Gelesen vor der Chemical Society of London.

Erste Abhandlung.

Wenn man die Wichtigkeit in Betracht zieht, einen gewissen Beweis für die Existenz der bisher hypothetischen Radikale zu besitzen, welche einestheils einen Bestandtheil jener basischen Verbindungen, der Aetherarten und Alkohole ausmachen, anderntheils mit Oxalsäure verbunden die mit der Formylsäure beginnende Reihe von Säuren bilden, so mufs es einigermafsen befremden, dafs bis jetzt so wenig Versuche angestellt worden sind, diese Körper zu isoliren, oder wenigstens die einfacheren Gruppen, in welche sie sich im Augenblick ihrer Abscheidung zerlegen, aufzufinden.

Durch die Methode, wonach es Bunsen *) gelang, das Kakodyl zu isoliren, war bereits ein Weg zur Abscheidung anderer Radicale vorgeschrieben; allein, einen erfolglosen Versuch von Löwig ausgenommen, durch die Einwirkung von Kalium auf Chloräthyl das Aethyl darzustellen, scheint die Sache nicht weiter beachtet worden zu seyn, bis es Kolbe **) gelang, auf einem ganz verschiedenen Wege, nämlich durch die Elektrolyse der Valeriansäure, Valyl zu erhalten.

Die Wirkung des Kaliums auf Cyanäthyl ***) liefs mich hoffen, dafs durch die Anwendung eines weniger complicirten Körpers und eines weniger elektropositiven Metalls das Radical isolirt werden könne, ohne zugleich in die Gruppen (C_2 H_2) und (C_2 H_3) zerspalten zu werden.

*) Diese Annal. Bd. XLII, S. 45.

**) Ebendaselbst Bd. LXIX, S. 257.

***) Ebendas. Bd. LXV, S. 269.

Die schwache Verwandtschaft des Jods zu organischen Gruppen, seine starke Wirkung auf Metalle, und die verhältnifsmäfsig niedrige Temperatur, bei welcher sich seine organischen Verbindungen, unter Ausscheidung von freiem Jod, zersetzen, veranlafsten mich, die Verbindungen dieses Elements als besonders für derartige Versuche geeignet zu halten, und obgleich, aufser Kalium und Natrium, vielleicht kein Metall auf diese Körper wegen ihres niederen Kochpunktes einwirkt, so hielt ich es doch für wahrscheinlich, dafs, wenn das Metall und das Jodid unter höherem Druck einer regelmäfsig zunehmenden Temperatur ausgesetzt werden, man einen Punkt erreichen würde, wo die Verwandtschaft des Metalls zum Jod die des Radicals zu demselben Elemente überwiegt und die Zersetzung der organischen Jodverbindung vor sich geht; übrigens war zu vermuthen, dafs die Zusammensetzung der Producte sehr von der Temperatur, vielleicht auch in einem gewissen Grade von den Eigenschaften des angewandten Metalls abhängen würde.

Da mir die Kenntnifs des Aethyls vor allen anderen Radicalen das meiste Interesse darzubieten schien, so habe ich dessen Isolirung aus dem Jodäthyl zunächst meine Aufmerksamkeit zugewandt. Zur Darstellung des letzteren diente folgendes Verfahren: In einem mit eiskaltem Wasser umgebenen Gefäfs wurden 7 Theile Phosphor mit 35 Theilen absoluten Alkohol übergossen und der Mischung nach und nach in kleinen Quantitäten 23 Theile Jod zugesetzt. Die nach beendeter Zersetzung von dem gebliebenen festen Rückstande abgegossene Flüssigkeit wurde alsdann im Wasserbade destillirt, das Destillat wiederholt mit Wasser gewaschen, darauf mit so viel Jod versetzt, bis es schwach davon gefärbt blieb und über Chlorcalcium getrocknet. Um es vom Wasser, freiem Jod und Jodwasserstoffsäure vollkommen zu befreien, war noch eine dreimal wiederholte Rectification über jedesmal erneutem Gemenge von Chlorcalcium, Quecksilber und reinem Bleioxyd erforderlich. Der

Siedepunkt des so gereinigten Jodäthyls betrug alsdann bei 746,5mm Druck, wenn das Thermometer unmittelbar über der Oberfläche stand, 71,6° C.; war hingegen die Kugel des Thermometers in die Flüssigkeit getaucht, so blieb die Temperatur constant bei 72,2° C. Sein specifisches Gewicht war 1,9464 bei 16° C.

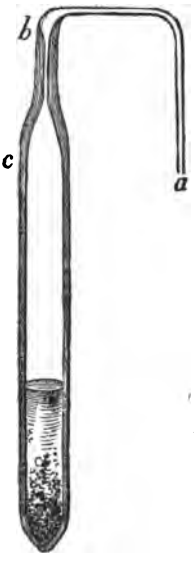
Mit Kupferoxyd verbrannt *) lieferten 0,5618 Grm. 0,3190 Grm. Kohlensäure und 0,1607 Grm. Wasser, woraus folgende procentische Zusammensetzung folgt:

		berechnet	gefunden
4 Aeq. Kohlenstoff	300,0	15,42	15,48
5 „ Wasserstoff	62,5	3,20	3,18
1 „ Jod	1585,5	81,38	„
	1948,0	100,00.	

Um das Jodäthyl in Berührung mit verschiedenen Metallen solchen Temperaturen auszusetzen, welche seinen Kochpunkt bedeutend übersteigen, und um zugleich alle sich entwickelnden Gase zu erhalten, wurde folgendes Verfahren beobachtet. Harte böhmische Glasröhren von ungefähr 1,3mm Dicke, 10mm Durchmesser und etwa 12 Zoll Länge wurden am einen Ende vor dem Löthrohr vorsichtig zugeschmolzen, so dafs das Glas möglichst gleiche Dicke behielt. Die Metalle wurden darauf im granulirten, oder sonst fein zertheilten Zustande durch das offene Ende der Röhre hineingebracht und dieses dann ebenfalls zur Dicke eines Strohhalms ausgezogen. Es ist nothwendig, den hinteren Theil *(b)* der ausgezogenen Röhre Fig. I auf's Neue bis zur Weite eines Haarröhrchens zu verengen. Diefs wird dadurch

*) Bei dieser Analyse wurde das vordere Ende der Verbrennungsröhre circa vier Zoll lang mit metallischem Kupfer angefüllt und während der ganzen Operation so genau wie möglich gerade unter einer bei Tageslicht sichtbaren Glühhitze erhalten. Nach der Verbrennung liefs sich in der im Kaliapparate befindlichen Flüssigkeit keine Spur von Jod nachweisen.

Fig. I.



erreicht, dafs man diesen Theil etwa einen Zoll lang in die heifseste Stelle der Flamme der Glasbläserlampe bringt und darin das Glas zusammenfallen läfst. Der vordere Theil der ausgezogenen Röhre ist, wie Fig. I zeigt *), dicht hinter der verengten Stelle zweimal rechtwinklich gebogen. Wird darauf das Ganze erwärmt, und das offene Ende der Röhre (*a*) in das Jodäthyl getaucht, bis durch die erfolgte Abkühlung eine abgemessene Menge, etwa 6 Gramme, eingesogen ist, so bedarf es nur noch einer Verbindung desselben durch eine Kautschukröhre mit der Luftpumpe, und so lange fortgesetzter Evacuirung, bis das eingeschlossene Jodäthyl zu sieden beginnt, um die Röhre nach dem Abschmelzen bei (*b*) vollkommen luftfrei zu erhalten. Sie wird darauf in ein Oelbad gelegt und erhitzt.

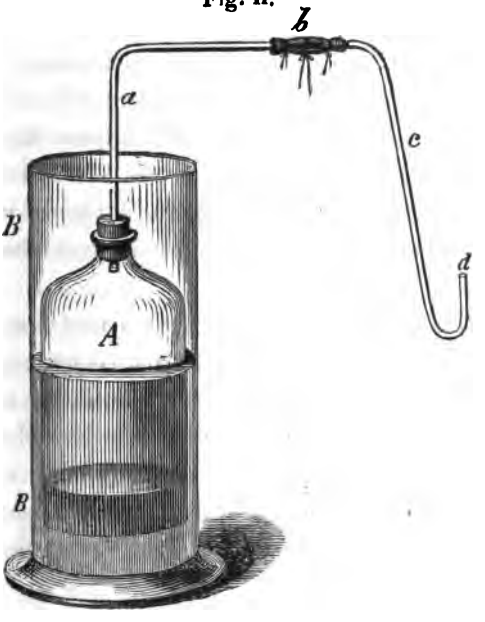
Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl.

Ein vorläufiger Versuch auf die eben beschriebene Weise angestellt, zeigte, dafs die Zersetzung des Jodäthyls durch Zink bei einer Temperatur von circa 150° C. ihren Anfang nimmt und mit ziemlicher Geschwindigkeit fortschreitet, wenn das Metall eine grofse Oberfläche darbietet; weifse Krystalle setzen sich allmälig an das Glas und das Zink an, während eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit zurückbleibt, im Volum etwa nur der Hälfte des angewandten Jodäthyls gleich, und dem Ansehen nach sehr davon verschieden. Das Aufhören des Kochens bald nach dem Anfange der Zersetzung zeigt an, dafs sich ein Gas

*) Bei meinen Versuchen ragten die Metallstücke etwa 2 Zoll über die Flüssigkeit heraus.

oder ein Dampf von hoher Tension entwickelt hat. Als der Apparat etwa zwei Stunden lang jener Temperatur ausgesetzt gewesen war, schien die Zersetzung beendet zu seyn. Die Röhre wurde sofort aus dem Oelbade entfernt und erkalten gelassen; beim Abbrechen der haarengen Spitze unter Wasser entströmte dem Rohre etwa sein 40faches Volumen Gas, während die ganze Menge der oben erwähnten leicht beweglichen Flüssigkeit verschwand. Das Gas hatte einen starken ätherartigen Geruch, brannte mit heller Flamme und wurde von frisch ausgekochtem absolutem Alkohol schnell und vollkommen absorbirt. Die in dem Rohr zurückbleibende weifse Krystallmasse löste sich in destillirtem Wasser unter starkem Aufbrausen auf, bewirkt durch die Entwickelung eines Gases, welches in seinen Eigenschaften dem obigen sehr nahe steht. Die so erhaltene Lösung der Krystalle hatte alle Eigenschaften einer Lösung von Jodzink, und schien, aufser einer Spur unzersetzten Jodäthyls, keine organische Substanz zu enthalten.

Fig. II.



Um das Gas aufzufangen, bediente ich mich des in Fig. II abgebildeten Apparats. *A* ist eine unten offene Glasglocke, welche sich leicht in den Cylinder *BB* schieben läfst und deren Hals durch einen guten Kork verschlossen ist, durch den die Glasröhre (*a*) in jene mündet. Letztere ist oberhalb des

Korks im rechten Winkel gebogen und durch das Kautschukröhrchen (*b*) mit der Gasentwickelungsröhre (*c*) verbunden. In der Kautschukverbindung (*b*) und zwischen den Röhren (*a*) und (*c*) befindet sich ein Glasstäbchen, einen halben Zoll lang und von etwas geringerem Durchmesser, als die biegsame Röhre, so dafs durch eine aufsen angebrachte Schnur der Raum zwischen dem Glasstäbchen und dem Kautschuk ohne Nachtheil für letzteres nach Belieben geöffnet oder geschlossen werden kann.

Es ist durchaus nothwendig, das Gas über Wasser aufzufangen und es wenigstens 24 Stunden lang stehen zu lassen, damit der Dampf des unzersetzten Jodäthyls vollständig absorbirt wird. Da während dieser Zeit eine Diffusion zwischen dem Gase und der atmosphärischen Luft nicht zu vermeiden seyn würde, und sogar auch durch eine Oelschicht nicht beseitigt werden kann, das Eindringen jeder Spur von Sauerstoff aber um so mehr vermieden werden mufs, als ich fand, dafs die Absorption desselben durch Phosphor in diesem Gasgemenge nur bei einer Temperatur von Statten geht, die bedeutend höher ist, als der Schmelzpunkt des Phosphors, so bediente ich mich anstatt des reinen Wassers einer sehr verdünnten Lösung von Schwefelkalium. Es wurde hiermit ein geräumiges Porcellangefäfs soweit angefüllt, dafs der Cylinder *BB* bequem darin untergetaucht werden konnte. Durch Oeffnen des Ventils (*b*), Eintauchen der Glocke *A* in jene Flüssigkeit und Saugen mit dem Munde bei (*d*) wurde auch dieser Apparat ganz damit gefüllt und alle Luft entfernt.

Nachdem das Ventil (*b*) wiederum geschlossen war, wurde eine der vorher beschriebenen, im Oelbade erhitzten Zersetzungsröhren, worin etwa 6 Gramme Jodäthyl der Einwirkung des Zinks unterlegen hatten, unter der Glocke an dem haarfeinen Theile mit einer Feile geöffnet. Das stark comprimirte Gas entwich dabei anfangs mit grofser Heftigkeit, hernach immer langsamer, so dafs die Ausströmung beinahe eine Viertelstunde

andauerte. Die so mit Gas gefüllte Glocke wurde alsdann unter jener alkalischen Flüssigkeit in den Cylinder *BB* gebracht und mit diesem aus dem Porcellangefäfs herausgehoben. Das auf diese Weise durch eine schmale Flüssigkeitsschicht abgesperrte Gas, welches ich durch α bezeichnen will, wurde dann 24 Stunden sich überlassen, ehe es zu weiteren Versuchen diente.

Nachdem die Röhre das darin comprimirte Gas ausgegeben hatte, wurde sie zwölf Stunden lang stehen gelassen und darauf bei (*c*), Fig. I, wo sie ihre ursprüngliche Weite noch besafs, abgeschnitten, der darin enthaltene Salzrückstand mit Wasser übergossen und die Oeffnung rasch durch einen mit einer Gasleitungsröhre versehenen Kork verschlossen. Erst nachdem durch die beim Eingiefsen von Wasser eintretende sehr lebhafte Gasentwickelung alle in die Röhre zuvor eingedrungene Luft ausgetrieben war, wurde jenes Gas, welches ich durch β bezeichnen will, in einem dem obigen ähnlichen Apparate und unter Beobachtung derselben Vorsichtsmafsregeln aufgefangen.

Um die Natur des ersten Gases α zu ermitteln, versuchte ich zunächst sein specifisches Gewicht zu bestimmen. Hierzu diente ein leichter, durch einen eingeschliffenen Glasstöpsel verschliefsbarer Kolben von circa 200 Cbc. Inhalt, dessen Hals auswendig mit einer genauen Millimeterscale versehen war. Auf dem Boden des Kolbens befanden sich, um das einzulassende feuchte Gas zu trocknen, einige Stücke geschmolzenen Kali's, welche durch Befeuchtung mit ein wenig Wasser und Erwärmen an der Innenwand des Gefäfses befestigt waren. Der Ballon wurde darauf mit Quecksilber gefüllt und verkehrt in die Quecksilberwanne gestellt. Durch Niederdrücken der Glocke *A* in dem umschliefsenden Cylinder *BB* und Oeffnen des Kautschukventils (*b*) wurde zunächst das Wasser aus der unter Quecksilber mündenden Gasleitungsröhre (*c*) ausgetrieben und das Ende der letzteren erst dann in die Mündung des Kolbens eingeführt, nachdem einige Gasblasen frei in die Luft ausgetreten waren und die

Oberfläche des Quecksilbers vom aufschwimmenden Wasser sorgfältig gereinigt war. Um der unbequemen Nothwendigkeit zu entgehen, in *BB* einen starken Druck anzuwenden, ist das äufserste gebogene Ende (*d*) der Gasleitungsröhre so beschaffen, dafs die Mündung derselben innerhalb des Halses vom Ballon etwas höher steht, als die Oberfläche des äufseren Quecksilbers reicht. Es bedarf dann in *BB* nur einer wenige Zoll hohen Wassersäule, um die Capillarität der engen Röhre zu überwinden.

Nachdem so viel Gas in den Glasballon eingetreten war, dafs die innere Quecksilberfläche mit der äufseren im Niveau stand, wurde die weitere Zuleitung unterbrochen, die Gasleitungsröhre aus dem Halse des Kolbens entfernt und der Rest des Gases in einen anderen Behälter über Quecksilber übergefüllt, um es noch zu eudiometrischen Versuchen zu benutzen. Die verschiedenen Ablesungen wurden erst nach mehreren Stunden vorgenommen, wenn man annehmen konnte, dafs das im Ballon eingeschlossene Gas die Temperatur der umgebenden Luft besafs und durch die Kalistücke vollständig entwässert war. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Temperatur des Zimmers	6,2° C.
Barometerstand	760,9mm.
Höhe der inneren Quecksilbersäule . .	19,4mm.
Gewicht des mit Gas gefüllten Ballons	54,6213 Grm.
Temperatur in der Waage	7,8° C.
Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons	54,4838 Grm.
Temperatur in der Waage	8,0° C.
Inhalt des Gefäfses	211,23 Cbc.

Hieraus ergiebt sich das specifische Gewicht des Gases zu 1,5250.

Zur ferneren Ermittelung der Zusammensetzung des Gases bediente ich mich der von Bunsen eingeführten eudiometrischen Methoden, wornach die Bestimmungen mit einer bisher

unerreichten Genauigkeit ausgeführt werden können. Ich ergreife hier zugleich freudig die Gelegenheit, dem Herrn Professor Bunsen, welcher mir während der ganzen Dauer dieser Untersuchung sein Laboratorium, so wie besonders seine ausgezeichneten Apparate zur Untersuchung von Gasen bereitwilligst zur Verfügung stellte, dafür meinen wärmsten Dank öffentlich auszusprechen.

Von dem zur eudiometrischen Untersuchung bestimmten Gase wurde ein Theil in ein kurzes Eudiometer übergefüllt, darin durch eine Kalikugel getrocknet und darauf sein Volum mit Beachtung aller nöthigen Vorsichtsmafsregeln abgelesen. Sodann wurde eine frisch ausgeglühte und mit stark rauchender Schwefelsäure getränkte Coakkugel eingeführt und eine Zeit lang damit in Berührung gelassen. Zur Absorption der dabei sich entwickelnden schwefligsauren Dämpfe und zum völligen Trocknen dienten nach einander eingebrachte Kugeln von feuchtem Mangansuperoxyd und geschmolzenem Kalihydrat. Nachdem das Volumen des rückständigen Gases auf's Neue abgelesen und ein Theil desselben zur Verbrennung mit Sauerstoff in ein gröfseres Eudiometer übergefüllt war, wurde der abermals genau gemessene Rest über Quecksilber mit einem ungefähr gleichen Volumen frisch ausgekochten, noch warmen absoluten Alkohols zusammengebracht, damit geschüttelt und dann einige Stunden stehen gelassen. Die dabei unabsorbirt gebliebene kleine Menge des Gases wurde mit Berücksichtigung der Correction für die Spannung des Alkoholdampfs als reiner Stickstoff in Rechnung gebracht. Der in das gröfsere Eudiometer zuvor übergefüllte Theil des mit Schwefelsäure behandelten Gases wurde in diesem mit gemessenen Quantitäten Sauerstoff und atmosphärischer Luft *) durch den elektrischen Funken verbrannt, die erzeugte

*) Die Analyse dieses Gases bot einige Schwierigkeiten dar, da seine auf gewöhnliche Weise vorgenommene Verbrennung mit Sauerstoff

Kohlensäure durch eine Kalikugel absorbirt und der Rest mit einer bekannten Menge trocknen Wasserstoffs im Uebermaafs verbrannt, um zu prüfen, ob die erstere Verbrennung vollständig gewesen war.

Noch ist zu bemerken, dafs die Gase bei jeder Ablesung entweder vollkommen trocken oder ganz mit Dampf gesättigt waren. Die Correctionen für die Temperatur wurden nach

---

so starke Explosionen verursachte, dafs kein gewöhnlicher Eudiometer ihrer Heftigkeit widerstehen konnte. Sie wurde daher in einem 0,8m. langen Eudiometer ausgeführt und das Gas darin vor seiner Verbrennung mit circa seinem 26fachen Volum atmosphärischer Luft und dem 3fachen Volum Sauerstoff gemengt; auf diese Weise wurde die Heftigkeit der Explosion gemäfsigt und, wie Kolbe gezeigt hat (diese Annalen Bd. LIX, S. 208), die Oxydation des Stickstoffs zu Salpetersäure verhindert; reiner Sauerstoff kann zu diesem Zwecke nicht angewandt werden, weil der nach der Verbrennung bleibende Ueberschufs zu grofs seyn würde, um sich durch Explosion mit Wasserstoff bestimmen zu lassen, wenn man nicht ein Eudiometer von unbequemer Länge anwenden will. Allein diese Verdünnung kann nicht über eine gewisse Gränze hinausgeführt werden, ohne die Genauigkeit der Resultate zu beeinträchtigen, indem bei zu starker Verdünnung und dadurch verursachter Erniedrigung der Verbrennungstemperatur ein Theil des Kohlenstoffs statt zu Kohlensäure nur zu Kohlenoxyd oxydirt wird, wie folgende Versuche zeigen, in welchen das Gas mit verschiedenen Quantitäten atmosphärischer Luft und Sauerstoff explodirt wurde.

Gasvolumen	Luft und Sauerstoffvol.	Verzehrt. O.	Gebildete CO_2.
I. 1	36,3	4,40	2,82
II. 1	32,4	5,28	3,17
III. 1	28,8	5,36	3,28
IV. 1	18,7	5,54	3,26.

Bei den Versuchen I. und II. war die Explosion sehr schwach und die spätere Verbrennung mit Wasserstoff zeigte eine gröfsere Menge Stickstoff an, als im Gase und in der Luft enthalten war, welches Resultat nur von einer unvollkommenen Verbrennung herrühren konnte; im Versuch IV. war die durch die Explosion erzeugte Hitze so grofs, dafs sich ein Theil des Quecksilbers verflüchtigte und die Innenseite der Röhre mit einer schwarzen Haut überzog, wovon nachher der gröfste Theil in weifse Krystalle von salpetersaurem Quecksilberoxydul verwandelt wurde.

Marchand's Tafeln berechnet, in welchen der Ausdehnungscoefficient für jeden Centesimalgrad zu 0,003665 angenommen ist; zur Reduction der mit Feuchtigkeit gesättigten Gase dienten Regnault's Tafeln, und für die Ausdehnung durch Alkoholdämpfe wurden die von Schmidt gegebenen Zahlen gebraucht.

Der Gehalt des in der angeführten Weise aus dem kleineren Eudiometer in das gröfsere übergefüllten Gasvolumens an brennbaren Gasen ergiebt sich aus der ersten Ablesung des übergefüllten Volumens, wenn man davon die durch Absorption der gleichen Gasmischung vermittelst Alkohol im kleinen Eudiometer ermittelte Stickstoffmenge abzieht. Die dritte und fünfte Ablesung, nämlich die Bestimmmung des Gasvolumens nach Zulassung von Sauerstoff und atmosphärischer Luft einerseits, und des nach Absorption der Kohlensäure zurückbleibenden Volumens anderseits, nebst jener ersten Ablesung genügen, um daraus die Quantität des verbrannten Sauerstoffs abzuleiten. Bezeichnen wir nämlich die aus der ersten Beobachtung nach Abzug des ermittelten geringen Stickstoffgehaltes sich ergebende Menge von brennbaren Gasen mit c, den Gehalt des durch die dritte Ablesung bestimmten Gasvolumens an Sauerstoff und Stickstoff mit (N + O), ferner das gesammte beobachtete Gasvolumen der dritten Ablesung mit A, so folgt daraus die Gleichung :

$$c + (N + O) = A.$$

Bezeichnen wir ferner das nach Absorption der Kohlensäure bleibende Volumen der fünften Ablesung mit B, die fragliche verbrannte Sauerstoffmenge aber mit x, so ist, da B allen Stickstoff von (N + O), aber um so viel weniger Sauerstoff enthält, als durch die Verbrennung verzehrt ist,

$$(N + O) = B + x.$$

Setzen wir daher für (N + O) den Werth B + x in obige Gleichung, so erhalten wir den Ausdruck :

$$c + B + x = A$$

und hieraus für x den Werth :

$$x = A - c - B.$$

Durch diese Berechnung ist man der Nothwendigkeit überhoben, die Zusammensetzung der in's Eudiometer eingelassenen atmosphärischen Luft zu berücksichtigen, wodurch man einigen nicht unbedeutenden Fehlern entgeht.

Die Quantität der gebildeten Kohlensäure wird leicht durch die Differenz der vierten und fünften Ablesung gefunden.

Endlich zeigt die Verpuffung des nach Absorption der Kohlensäure gebliebenen Rückstandes mit einem Ueberschufs von Wasserstoff an, ob zuvor eine vollständige Verbrennung der brennbaren Gase stattgefunden hat. In diesem Falle mufs nämlich der aus den drei letzten Ablesungen sich ergebende Stickstoffgehalt sehr nahe mit dem in dem brennbaren Gase und der atmosphärischen Luft eingeführten Stickstoff übereinstimmen.

Bei allen folgenden Versuchen war die durch Verbrennung mit überschüssigem Sauerstoff entwickelte Wärme nie so stark, dafs sich Quecksilber verflüchtigte, oder dafs sich dabei auf Kosten des Stickstoffs Salpetersäure bildete.

I.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1_m Druck
Angewandtes Gas (trocken)	116,2	7,9°	14,9mm	738,8mm	81,75
Nach Absorption durch SO_3 (trocken) . .	93,6	8,2°	30,5	735,1	64,03
Nach Herausnahme eines Theils zur Verbrennung (trocken) . .	82,3	9,0°	42,3	735,3	55,21
Nach Absorption durch Alkohol	2,7	9,2°	42,8	732,9	1,76

II.

Angewandtes Gas (trocken)	123,1	8,3°	6,1	741,3	87,83

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Nach Absorption durch SO_2 (trocken) . .	98,8	7,7°	24,0mm	739,4mm	68,74
Nach Herausnahme eines Theils zur Verbrennung (trocken) . .	87,8	8,2°	37,3	733,1	59,31
Nach Absorption durch Alkohol	2,9	8,1°	56,5	734,8	1,86
		III.			
Angewandtes Gas (feucht)	102,3	8,4°	618,8	735,7	10,79
Nach Zulassung von atm. Luft (trocken) .	543,7	8,6°	160,8	735,6	298,60
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	569,1	8,7°	137,8	735,6	325,07
Nach der Verbrennung (feucht)	537,5	8,7°	166,7	735,6	291,96
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	498,0	8,6°	202,7	735,8	257,37
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	626,9	9,0°	87,2	735,6	393,51
Nach der Verbrennung (feucht)	549,6	9,0°	155,4	735,3	303,96
		IV.			
Angewandtes Gas (feucht)	104,0	8,3°	617,5	737,0	11,23
Nach Zulassung von atm. Luft (feucht) .	538,3	8,3°	166,0	736,8	293,91
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	577,0	8,0°	131,6	736,1	334,38
Nach der Verbrennung (feucht)	544,3	7,9°	160,8	736,1	300,09
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	505,2	7,6°	196,4	733,5	263,99
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	636,5	8,3°	79,1	739,1	403,98
Nach der Verbrennung (feucht)	532,0	8,3°	171,8	732,2	285,10

Den Versuchen I und II zufolge enthält die ursprüngliche Gasmischung in 100 Theilen :

	I.	II.	Mittel
Durch Schwefelsäure absorbirbares Gas	21,68	21,73	21,70
Brennbares, nicht durch Schwefelsäure absorbirbares Gas	75,82	75,82	75,82
Stickstoff	2,50	2,45	2,48
	100,00	100,00	100,00.

Aus den Analysen III. und IV. ergeben sich für die von 1 Vol. des brennbaren Gases verzehrte Sauerstoffmenge und die dadurch gebildete Kohlensäure folgende Werthe :

	III.	IV.
Verzehrter Sauerstoff	5,48	5,47
Gebildete Kohlensäure	3,31	3,32.

Wenn man in Erwägung zieht, dafs die gasförmigen Körper sich immer nur in den einfachsten Verhältnissen mit einander verbinden, so kann man nicht im Zweifel darüber seyn, dafs man es hier nicht mit einem einzelnen Gase, sondern vielmehr mit einem Gasgemenge zu thun hat. Zugleich ist es sehr unwahrscheinlich, dafs ein Gas von der allgemeinen Formel $C_n H_n$ nach der Einwirkung rauchender Schwefelsäure vorhanden sey, da alle Gase dieser Reihe, so weit bis jetzt bekannt ist, von jener Säure schnell absorbirt werden. Da aufserdem die Abwesenheit von Wasserstoff und Grubengas durch die Löslichkeit jenes Gases in Alkohol erwiesen ist, so gewinnt die Vermuthung einigen Raum, dafs die Mischung aus Methyl und dem bisher nicht isolirten Radicale Aethyl bestehe. Inwieweit die erhaltenen Resultate der eudiometrischen Analyse und der Bestimmung des specifischen Gewichts mit dieser Vermuthung übereinstimmen, wird sich aus den nachfolgenden Betrachtungen ergeben. Bei der Bestimmung der relativen Mengen des Methyls und Aethylgases ist in Betracht zu ziehen, dafs Aethyl sein 6½faches Volum Sauerstoff zur Verbrennung bedarf, und damit sein 4faches Volum Kohlensäure erzeugt, während Methyl 3½ Volumina

Sauerstoff erfordert und 2 Volumina Kohlensäure liefert; da das Volum der gemischten Gase bekannt ist, so bedarf es zur Bildung zweier Gleichungen nur noch einer bekannten Gröfse, um daraus die relativen Mengen der beiden Gase abzuleiten; ich habe dazu die durch die Verbrennung mit Sauerstoff verursachte Volumverminderung benutzt, welche durch Subtraction der vierten Ablesung von der dritten (Versuch III. und IV.) erhalten wird, ein Werth, in welchem zugleich der verzehrte Sauerstoff und die gebildete Kohlensäure zusammengefafst sind; da diese Volumverminderung durch den verschwundenen Sauerstoff und das Volumen des zu Kohlensäure und Wasser verbrannten brennbaren Gases, weniger das Volumen der gebildeten Kohlensäure ausgemacht wird, so erhellt, dafs das Aethyl für sich eine seinem $3\frac{1}{2}$fachen Volum, und Methyl seinerseits eine seinem $2\frac{1}{2}$fachen Volum gleiche Zusammenziehung bewirkt. Wenn wir daher das Volum des brennbaren Gases (erhalten durch Subtraction der bekannten Menge Stickstoff vom beobachteten Volum) durch A bezeichnen, die durch die Verbrennung erfolgte Contraction B, und die unbekannten Mengen des Aethyls und Methyls beziehungsweise x und y nennen, so haben wir folgende Gleichungen :

$$x + y = A$$
$$\tfrac{7}{2}\,x + \tfrac{5}{2}\,y = B,$$

woraus sich für x und y folgende Werthe ergeben :

$$x = \frac{2\,B - 5\,A}{2}$$
$$y = \frac{7\,A - 2\,B}{2}.$$

Der Analyse III. zufolge bedurften 10,79 Vol., aus 0,34 Vol. Stickstoff und 10,45 Vol. brennbarer Gase bestehend, 57,25 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung und bildeten 34,59 Vol. Kohlensäure; die Volumverminderung betrug daher 33,11 Vol. Durch

Substitution der Zahlen 10,45 und 33,11 für A und B in obige Gleichungen erhält man :

$$x = 6{,}98$$
$$y = 3{,}47.$$

In der Analyse IV. nahmen 11,23 Vol., zusammengesetzt aus 0,35 Vol. Stickstoff und 10,88 Vol. brennbarer Gase, 59,51 Vol. Sauerstoff auf und lieferten 36,10 Vol. Kohlensäure. Die Volumverminderung betrug daher 34,29 Vol. Daraus ergeben sich für x und y die Werthe :

$$x = 7{,}09$$
$$y = 3{,}79.$$

Demnach würden die 75,82 pC. der durch rauchende Schwefelsäure nicht absorbirten Gase bestehen aus

	III.	IV.	Mittel
Aethyl	50,64	49,41	50,03
Methyl	25,18	26,41	25,79
	75,82	75,82	75,82.

Um die Zusammensetzung und das Condensationsverhältnifs des durch rauchende Schwefelsäure absorbirten Gases zu ermitteln, wurde das ursprüngliche dieses Gas enthaltende Gemenge, unter Berücksichtigung aller der zuvor beobachteten Vorsichtsmafsregeln, mit atmosphärischer Luft und Sauerstoff verpufft. Es wurden folgende Zahlen erhalten :

V.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer.	Corr. Vol. bei 0° C. und 1m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	99,6	7,4°	621,5mm	735,9mm	10,35
Nach Zulassung von atm. Luft (feucht) .	508,9	7,2°	192,4	735,8	265,66
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	559,5	7,2°	146,0	735,8	317,37
Nach d. Verbrennung (feucht)	530,8	7,1°	172,0	736,1	287,95

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Nach Absorption der Kohlensäure(trocken)	494,3	7,3°	206,8mm	741,3mm	257,32
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	701,3	7,3°	24,1	741,2	489,80
Nach der Verbrennung (feucht)	563,3	7,3°	142,8	741,5	324,29
		VI.			
Angewandtes Gas (feucht)	108,1	9,2°	610,3	734,9	12,12
Nach Zulassung von atm. Luft (feucht) .	533,7	9,2°	167,5	734,9	288,45
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	589,9	9,0°	117,1	734,2	347,49
Nach der Verbrennung (feucht)	557,6	8,9°	146,6	734,3	312,76
Nach Absorption von Kohlensäure (trocken)	518,7	9,0°	181,2	733,1	277,13
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	706,3	9,0°	18,2	732,6	488,47
Nach der Verbrennung (feucht)	558,0	8,8°	146,4	732,4	312,18

Nach der Analyse V. verzehrten 10,35 Volumina, 10,10 Vol. brennbare Gase enthaltend, 49,95 Vol. Sauerstoff und bildeten 30,63 Vol. Kohlensäure; 10,35 Vol. des ursprünglichen Gases enthalten aber dem arithmetischen Mittel der Analysen I. und II. zufolge 7,85 Volumina brennbares, durch Schwefelsäure nicht absorbirtes Gas, welches (vid. Analysen III. und IV.) zu seiner Verbrennung 43,02 Vol. Sauerstoff verlangt und 26,06 Vol. Kohlensäure bildet; es bleiben daher für die 2,25 Vol. des durch Schwefelsäure absorbirten Gases 6,93 Vol. vom verzehrten Sauerstoff und 4,57 Vol. von der gebildeten Kohlensäure übrig.

Die Analyse VI. führt zu einem ähnlichen Resultat; 12,12 Volumina, aus 11,82 Volumina brennbarer Gase bestehend, nahmen 58,54 Vol. Sauerstoff auf und gaben 35,63 Vol. Kohlen-

säure; und da die Gasgemenge, unserer Annahme gemäfs, 9,19 Vol. der Mischung von Aethyl und Methyl, welche 50,36 Vol. Sauerstoff brauchen und 30,51 Vol. Kohlensäure bilden, enthält, so kommen auf die übrigbleibenden, durch Schwefelsäure absorbirten 2,63 Gasvolumina 8,29 Vol. Sauerstoff und 5,00 Vol. Kohlensäure.

Ein Volumen des durch Schwefelsäure absorbirbaren Gases steht daher zu dem bei seiner Verbrennung consumirten Sauerstoff und zur erzeugten Kohlensäure in folgendem Verhältnisse:

	V.	VI.	Mittel
Verzehrter Sauerstoff	3,08	3,11	3,09
Gebildete Kohlensäure	2,03	1,95	1,99.

Das fragliche Gas scheint somit ganz die Zusammensetzung und das Condensationsverhältnifs des Elayls zu besitzen, von welchem 1 Vol. zur Verbrennung 3 Vol. Sauerstoff bedarf und 2 Vol. Kohlensäure erzeugt: Zahlen, welche mit den gefundenen hinreichend übereinstimmen, wenn man bedenkt, dafs etwaige Fehler in den Beobachtungen sich auf einen kleinen Theil des brennbaren Gases concentriren.

Zur Controle dieser Analysen wurde das mit Chlorcalcium vollständig getrocknete Gas α durch einen, mit Antimonsuperchlorid gefüllten Kaliapparat geleitet, wodurch das von Schwefelsäure absorbirbare Gas vollständig und schnell verschluckt wird, während Aethyl, wie ich später zeigen werde, und Methyl keine Veränderung erleiden. Eine unbestimmte Menge dieser so erhaltenen bräunlichen krystallisirbaren Flüssigkeit wurde mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer langsam verbrannt. Nach der Verbrennung hatte sich das Gewicht des Kaliapparates um 0,1164 Grm. und das des Chlorcalciumrohrs um 0,0473 Grm. vermehrt.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich das Verhältnifs der Kohlenstoffäquivalente zu den Wasserstoffäquivalenten wie folgt:

$$C : H = 0{,}0053 : 0{,}0053$$
$$\text{oder } C : H = 2 : 2$$

ein Resultat, welches über die Zusammensetzung des durch Schwefelsäure absorbirbaren Gases keinen Zweifel läfst. Ob dieser Körper wirklich mit Elayl identisch ist, ist durch weitere Untersuchungen zu ermitteln.

Die procentische Zusammensetzung des Gases α kann, den mittleren Resultaten der angeführten Analysen nach, folgendermafsen ausgedrückt werden :

Aethyl	50,03
Methyl	25,79
Elayl	21,70
Stickstoff	2,48
	100,00.

Das specifische Gewicht einer so zusammengesetzten Mischung stimmt mit dem durch den Versuch (S. 178) gefundenen 1,5250 nahe überein, wie man aus nachstehender einfacher Berechnung ersieht :

$$C_4 H_5 = 50{,}03 \times 2{,}00390 = 100{,}2551$$
$$C_2 H_3 = 25{,}79 \times 1{,}03652 = 26{,}7319$$
$$C_2 H_2 = 21{,}70 \times 0{,}96742 = 20{,}9930$$
$$N = 2{,}48 \times 0{,}96740 = 2{,}3992$$
$$100{,}00 \qquad 150{,}3792$$
$$\frac{150{,}3792}{100} = 1{,}503792.$$

Untersuchung des Gases β.

Dieses Gas, dessen Volumen etwa nur $\frac{1}{10}$ vom Volumen des vorigen betrug, wurde auf dieselbe Weise wie jenes untersucht; die eudiometrische Analyse gab folgende Zahlen :

	Beobachtetes Vol.	Tem. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (trocken)	160,6	13,2°	4,3mm	737,8mm	112,37
Nach Absorption durch SO_3 (trocken) . .	156,2	12,6°	8,7	741,7	109,44

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Nach Herausnahme eines Theils zur Verbrennung (trocken)	128,8	13,9°	37,8mm	742,1mm	86,32
Nach Absorption durch Alkohol	8,2	14,0°	42,3	742,0	5,26

Das untersuchte Gas enthielt daher in 100 Theilen :

Durch Schwefelsäure absorbirbares Gas . . .	2,61
Brennbares, nicht durch SO_3 absorbirbares Gas .	91,46
Stickstoff	5,93
	100,00.

Bei der Verbrennung des, nach beendeter Absorption durch Schwefelsäure, in's gröfsere Eudiometer zuvor übergefüllten Theils des Gases mit Sauerstoff wurden folgende Zahlen erhalten :

II.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	116,9	13,5°	598,9mm	741,8mm	14,64
Nach Zulassung von Luft (feucht) . .	454,3	13,4°	240,8	741,8	211,97
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	540,2	13.5°	160,5	741,7	293,25
Nach der Verbrennung (feucht)	502,0	13,4°	195,9	741,8	255,71
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	463,8	13,3°	236,6	738,5	221,96
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	716,8	13,3°	13,7	738,4	495,33
Nach der Verbrennung (feucht)	551,8	13,5°	154,9	738,8	300,96

III.

Angewandtes Gas (feucht)	121,2	13,6°	594,3	738,7	15,33

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Nach Zulassung von Luft (feucht) . . .	448,0	13,7°	247,7mm	738,6mm	204,43
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	529,4	14,0°	171,2	739,3	280,08
Nach der Verbrennung (feucht)	488,0	14,3°	209,4	739,8	240,34
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	440,9	13,5°	254,7	742,0	204,72
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	662,7	13,9°	52,2	742,1	435,04
Nach der Verbrennung (feucht)	520,6	14,0°	178,0	742,2	273,49

Der Analyse II. zufolge erforderten 14,64 Volumina, welche (nach Analyse I.) 13,75 Vol. brennbares Gas enthalten, 57,54 Vol. Sauerstoff zur Verbrennung und erzeugten damit 33,75 Vol. Kohlensäure. Die durch die Verbrennung hervorgebrachte Volumverminderung betrug 37,54 Vol. Nach der Analyse III. verbrannten 15,33 Vol. (14,40 Vol. brennbares Gas enthaltend) mit 60,96 Vol. Sauerstoff zu 35,62 Vol. Kohlensäure. Die eintretende Volumverminderung war gleich 39,74 Vol. Diesen Zahlen entsprechen folgende Verhältnisse :

	Vol. des brennb. Gases		Verbr. Sauerstoff		Erzeugte Kohlensäure
Analyse II.	1	:	4,18	:	2,46
„ III.	1	:	4,23	:	2,47.

Diese Zahlenwerthe in Verbindung mit der beobachteten Absorbirbarkeit eines Theils des Gases durch rauchende Schwefelsäure lassen es unzweifelhaft erscheinen, dafs das Gas β dieselben Bestandtheile enthält, wie das Gas α; nur in einem andern Verhältnisse. Bei Anwendung der obigen Formeln auf die Resultate der Analysen II. und III. ergeben sich für x und y folgende Werthe :

II.

$x = 3{,}17$

$x = 10{,}58.$

III.

$x = 3{,}74$

$y = 10{,}66.$

Der procentischen Zusammensetzung jenes Gasgemenges entsprechen demnach folgende Zahlen, wenn man den Stickstoffgehalt desselben unberücksichtigt läfst :

	II.	III.
Elayl	2,78	„
Aethyl	74,81	71,97
Methyl	22,41	25,25
	100,00.	

Wenn man den in der Glasröhre enthaltenen krystallinischen Körper, unmittelbar nachdem die Entwickelung des Gases α aufgehört hat, mit Wasser übergiefst, anstatt ihn, wie es oben geschehen ist, vorher 12 Stunden lang sich selbst zu überlassen, so erhält man ein Gasgemenge, dessen Zusammensetzung durch das Verhältnifs seines Gehalts an Aethyl und Methyl von der des anderen sehr abweicht, wie sich aus der nachfolgenden eudiometrischen Verbrennung des Gases ergiebt, welches, so bereitet und unmittelbar über Quecksilber aufgefangen, zuvor durch eine mit rauchender Schwefelsäure getränkte Koakkugel vom Elayl und den beigemengten Dämpfen von Jodäthyl und von der hierbei entwickelten schwefligen Säure durch eine Kalikugel befreit war. Das Gas wurde von Alkohol vollständig absorbirt und war daher stickstofffrei :

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0°C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	139,0	8,3°	577,5mm	732,2mm	19,76
Nach Zulassung von Luft (feucht) . .	487,9	8,3°	213,2	731,5	241,53

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	558,6	8,4°	142,8mm	731,2mm	314,42
Nach der Verbrennung (feucht)	502,9	8,3°	199,2	731,0	255,55
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	435,8	8,2°	260,5	733,1	199,95

Die Zahlen führen zu dem Verhältnifs von :

$$x : y = 9{,}47 : 10{,}29$$

oder zu folgender procentischen Zusammensetzung :

Aethyl	47,93
Methyl	52,07
	100,00.

Hiernach gewinnt die Vorstellung Wahrscheinlichkeit, dafs das so leicht condensirbare Aethyl nur als mechanisch beigemengte Flüssigkeit vorhanden ist, und bei gewöhnlichem Atmosphärendruck nach und nach von den Krystallen abdunstet, das Methyl aber, dessen Menge unter denselben Verhältnissen nicht abnimmt, sich in chemischer Verbindung mit den Krystallen befindet. Letztere würden daher ein sehr geeignetes Mittel darbieten, um andere Körper auf Methyl im Status nascens einwirken zu lassen.

Die Zerlegung des Jodäthyls durch Zink läfst sich, den obigen Thatsachen zufolge, durch folgende einfache Gleichung ausdrücken :

$$\left.\begin{matrix} C_4\ H_5\ J \\ Zn \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} C_4\ H_5 \\ Zn\ J \end{matrix}.$$

Von dem in Freiheit gesetzten Aethyl wird aber gleichzeitig ein Theil in gleiche Volumina Elayl und Methyl zersetzt :

$$C_4\ H_5 = C_2\ H_2 + C_2\ H_3,$$

wobei ein Theil des letzteren sich wahrscheinlich mit dem Jodzink in einem ganz bestimmten Atomverhältnifs zu der obigen krystallinischen Verbindung vereinigt. Die Analysen des

Gases α weisen darin einen kleinen Ueberschufs an Methyl über den Gehalt an Elayl nach, welcher noch etwas gröfser ausgefallen seyn würde, wenn man die Gase α und β in demselben Behälter aufgefangen hätte: dieser Ueberschufs rührt wahrscheinlich von einer Spur von Feuchtigkeit her, welche entweder dem Jodäthyl oder dem Zink anhing, da, wie wir weiter unten sehen werden, das Jodäthyl mit Zink bei Gegenwart von Wasser in Zinkoxyjodid und zwei Volumina Methylgas zerlegt wird.

Wenn man erwägt, dafs das Methyl und Elayl aller Wahrscheinlichkeit nach einen niederern Kochpunkt haben, als das Aethyl, so mufs die Vermuthung Raum gewinnen, dafs beim Oeffnen des Zersetzungsrohrs zuerst die beiden ersteren entweichen, und dafs dasjenige Gas, welches man beim Verdampfen der letzten Antheile der condensirten Flüssigkeit erhält, reines Aethyl sey. Um hierüber Gewifsheit zu erhalten, wurden zwei Röhren auf die oben beschriebene Weise mit Jodäthyl und Zink gefüllt, sodann hermetisch verschlossen und im Oelbade erhitzt. Das nach dem Abbrechen des äufsersten Endes ihrer capillaren Spitzen unter Quecksilber entströmende Gas wurde, nachdem der gröfste Theil ausgetreten war, erst dann in einer Glocke über Quecksilber aufgefangen, als dasselbe anfing, in einem langsamen regelmäfsigen Strome zu entweichen. Beide Röhren lieferten etwa 180 Cbc. Es wurde alsdann von dem etwa beigemengten Elayl und den Dämpfen von Jodäthyl durch rauchende Schwefelsäure befreit und die dabei entbundene Schwefelsäure nachträglich durch eine Kalikugel absorbirt.

Zwei von dem so dargestellten und gereinigten Gase angestellte Analysen gaben folgende Daten:

I.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	90,0	12,6°	626,0mm	751,1mm	9,82
Nach Zulassung von Luft (feucht) . . .	475,9	12,6°	216,4	751,2	238,32
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	520,7	12,6°	174,9	751,7	281,66
Nach der Verbrennung (feucht)	484,8	12,5°	208,0	752,0	247,17
Nach Absorption von Kohlensäure (trocken)	436,1	11,7°	255,0	753,3	208,37
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	617,7	12,4°	88,2	753,2	392,92
Nach der Verbrennung (feucht)	548,2	12,6°	148,4	752,8	311,00

II.

Angewandtes Gas (feucht)	91,8	12,8°	623,1	752,7	10,40
Nach Zulassung von Luft (feucht) . . .	471,2	13,0°	219,9	752,6	234,56
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	535,1	12,9°	160,6	751,7	296,35
Nach der Verbrennung (feucht)	498,8	12,8°	194,0	751,1	260,19
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	454,3	13,0°	237,2	741,5	218,69
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	644,7	13,1°	63,9	740,8	416,41
Nach der Verbrennung (feucht)	532,7	13,0°	151,8	740,0	293,39

Hieraus wird folgendes Verhältnifs des untersuchten brennbaren Gases zu dem verzehrten Sauerstoff und der erzeugten Kohlensäure berechnet :

		Vol. des angewandten Gases		Verbrauchter Sauerst.		Gebildete CO_2
Analyse	I	9,82		63,47		38,80
	=	1	:	6,46	:	3,95
„	III	10,10		67,26		41,50
	=	1	:	6,47	:	3,99

Das Gas besteht daher aus reinem Aethyl, welches der Theorie gemäfs das 6,5fache seines Volumens an Sauerstoff zur Verbrennung bedarf und sein 4faches Volumen Kohlensäure liefert, mit welchen Zahlen die durch die Analyse gefundenen nahe übereinstimmen.

Obschon obige Resultate der Analyse die Identität jenes Gases mit dem Aethyl kaum bezweifeln lassen, so hielt ich es doch nicht für überflüssig, mich noch durch einen besondern Versuch davon zu überzeugen, dafs es nicht etwa ein Gemenge, sondern ein wirklich einfaches Gas sey. Ich unterwarf es zu diesem Zwecke in der nachstehend beschriebenen Weise der Diffusion; die erhaltenen Daten gewährten zugleich eine Controle für die früher gemachte Bestimmung seines specifischen Gewichtes. Eine 10 Zoll lange und $\frac{3}{4}$ Zoll weite Glasröhre **A**, Fig. III, welche mit auf die Glaswand eingeätzter Millimeterscale versehen war, wurde mit einem 5mm dicken Gypspfropfen (*b*) verschlossen. Sie war an diesem Ende aufserdem eben geschliffen, so dafs sie durch eine mit Fett bestrichene Glasplatte (*c*) luftdicht verschlossen werden konnte, welche, wenn sie auflag, die äufsere Fläche des Gypspfropfens beinahe berührte. Das Instrument war zuvor auf die gewöhnliche Weise genau calibrirt und der Gypspfropfen möglichst vollkommen getrocknet. Um die Röhre mit Quecksilber und dann mit Gas zu füllen, wurde sie oben durch die Glasplatte fest verschlossen, darauf ein Arm eines dünnen Hebers in das untere Ende derselben bis dicht unter die Gypsfläche gebracht und so in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäfs eingetaucht, bis das Metall, die durch den Heber ausströmende Luft langsam verdrängend, eben den Gypspfropfen berührte.

Fig. III.

Bei diesem Verfahren bleiben die Poren des Gypses offen, was nicht der Fall seyn würde, wenn das Quecksilber auf die gewöhnliche Weise in die Röhre eingefüllt wäre. Der Heber wurde darauf entfernt, sodann das zuvor von aller Feuchtigkeit vollkommen befreite Gas durch die untere offene Mündung eingefüllt und sein Volumen mit Beobachtung aller nöthigen Vorsichtsmaafsregeln durch Ablesung an der Millimeterscale bestimmt. Nachdem alsdann die Röhre vermittelst eines in verticaler Richtung beweglichen Halters so gestellt war, dafs das Quecksilber inwendig und auswendig gleich hoch stand, wurde die aufliegende Glasplatte entfernt, worauf die Diffusion der äufseren atmosphärischen Luft und des eingeschlossenen Gases begann. Das Volumen des Gases nahm dabei allmälig zu, in demselben Maafse wurde die Röhre, um das eingeschlossene Gas unter einem gleichen Druck der Atmosphäre zu erhalten, durch den Halter hinaufgeschoben, so dafs der äufsere und innere Quecksilberspiegel möglichst genau im Niveau blieben. Der Versuch wurde nach zehn Minuten lang stattgehabter Diffusion, durch Auflegen der Glasplatte wie vorher, unterbrochen, das Gas darauf durch eine Kalikugel sorgfältig getrocknet und sein Volumen wiederum gemessen. Es wurde dann in zwei Theile getheilt, die eine Hälfte in ein kurzes Eudiometer gebracht, um darin durch Absorption vermittelst Alkohols den Gehalt an atmosphärischer Luft zu bestimmen, und die andere Hälfte in einem gröfseren Eudiometer mit Luft und Sauerstoff verbrannt. Die zur richtigen Verbrennung erforderliche Menge der beiden letzteren Gase läfst sich leicht berechnen, nachdem man den Gehalt der Mischung an brennbarem Gas und atmosphärischer Luft durch Behandlung derselben im kleinen Eudiometer mit Alkohol ermittelt hat.

Beim Diffusionsversuch wurden folgende Zahlen abgelesen:

I.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (trocken)	138,2	14,2°	13,4mm	741,9mm	95,70
Nach Beendigung der Diffusion (trocken) .	158,3	14,1°	3,0	741,9	111,22

Die Behandlung der nach der Diffusion zurückbleibenden Mischung mit Alkohol gab folgende Zahlen :

II.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	115,1	14,0°	57,2mm	745,8mm	74,09
Nach Absorption durch Alkohol	56,4	14,0°	81,1	745,8	34,32

Das Gasgemenge enthält demnach in 100 Theilen :

Brennbares Gas	53,68
Atmosphärische Luft	46,32
	100,00.

Faſst man dieses Resultat mit den an der Diffusionsröhre abgelesenen Zahlen (vid. I.) zusammen, so ergiebt sich das Volumen der während der Diffusion eingedrungenen Luft und das des zu gleicher Zeit ausgetretenen Gases, wie folgt :

Eingedrungene Luft	51,52
Ausgetretenes Gas	36,00.

Die Verbrennung der gleichen Mischung im grofsen Eudiometer lieferte folgende Zahlen :

III.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	134,6	14,2°	583,2mm	741,3mm	18,68

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Nach Zulassung von Luft (feucht) . .	483,7	14,1°	217,9mm	741,6mm	235,35
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	578,5	14,1°	131,2	741,6	329,17
Nach der Verbrennung (feucht)	543,8	13,7°	162,2	742,0	294,16
Nach Absorption der CO_2 (trocken) . .	495,5	13,6°	207,4	744,8	253,64

Aus obigen Daten wird berechnet, dafs 18,68 Vol. der Mischung, welche nach (II.) 10,03 Vol. brennbares Gas enthalten, mit 65,50 Vol. Sauerstoff zu 40,52 Vol. Kohlensäure verbrennen. Dem entspricht folgendes Verhältnifs :

Vol. des brennbaren Gases		Verzehrter Sauerstoff		Erzeugte Kohlensäure
1	:	6,53	:	4,04.

Das Gas hat demnach in seinem Condensationsverhältnifs und dem relativen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt keine Veränderung erlitten, und ist daher für ein einfaches Gas zu halten, wenn man nicht annehmen will, dafs darin zwei oder mehrere Gase gerade in solchen Verhältnissen gemengt enthalten sind, die ihren Diffusionscoefficienten entsprechen, ein Fall, der hier unmöglich eingetreten seyn kann. Die obige Methode möchte überhaupt fast in allen Fällen, wo es sich darum handelt, zu wissen, ob man es mit einem einfachen Gase oder mit einem Gemenge zu thun hat, mit Erfolg anwendbar seyn.

Aus jenen Daten läfst sich das specifische Gewicht des Aethylgases nach dem bekannten Graham'schen Gesetze ableiten : dafs die Geschwindigkeit, womit Gase diffundiren, in geradem Verhältnifs zu deren Volumen steht und sich umgekehrt verhält, wie die Quadratwurzeln ihrer Dichtigkeit. Ist daher das Volumen der Luft bekannt, welche in den Diffusionsapparat eingedrungen ist, ferner das ausgetretene Gasvolumen,

und bezeichnen wir ersteres mit a, letzteres mit b, und das unbekannte specifische Gewicht desselben mit x, so erhält man folgende Gleichung :

$$a : b = 1 : \frac{1}{\sqrt{x}}.$$

Hieraus ergiebt sich :

$$x = \frac{a^2}{b^2}.$$

Setzt man die obigen Werthe für a und b in diese Gleichung, so erhält man :

$$x = \frac{51{,}52^2}{36^2} = 2{,}0481.$$

Letztere Zahl stimmt mit dem aus der Wägung [2,0462 (S. 178)] und der Berechnung (S. 189) sich ergebenden specifischen Gewicht so nahe überein, als man nur erwarten kann, wenn man erwägt, wie schwierig es ist, das Gas während der Diffusion unter constantem Atmosphärendruck zu erhalten, und dafs die Hartnäckigkeit, womit der Gyps Wasser zurückhält, es fast unmöglich macht, das Gas vor der Ablesung seines Volumens vollkommen zu trocknen. Es ist kaum zu bezweifeln, dafs die Bestimmungen der specifischen Gewichte von Gasen mit Hülfe eines langen Diffusionseudiometers, welches mit einer zweckmäfsigen Vorrichtung zur Regulirung des Druckes versehen ist, und bei Anwendung einer vollkommen trocknen porösen Substanz anstatt des Gypses sich mit gröfster Schärfe ausführen lassen werden.

Fassen wir die obigen Resultate zusammen, so ergiebt sich daraus die unzweifelhafte Thatsache, dafs das Radical Aethyl einen Bestandtheil der Zersetzungsproducte des Jodäthyls ausmacht, in welche letzteres durch Einwirkung von Zink in erhöhter Temperatur zerfällt, und dafs es daraus im Zustande vollkommener Reinheit erhalten werden kann.

Das Aethyl ist ein farbloses, schwach ätherartig riechendes*) und mit stark leuchtender, weifser Flamme verbrennendes

*) Dieser Geruch ist anfangs sehr stark und rührt wahrscheinlich von

Gas von 2,00394 specifischem Gewicht. Es enthält in Uebereinstimmung mit den obigen Bestimmungen seines specifischen Gewichts und den eudiometrischen Verbrennungen 2 Volumina Kohlendampf und 5 Vol. Wasserstoff zu 1 Volumen condensirt:

	2 Vol.	Kohlendampf	1,65844
	5 „	Wasserstoff	0,34550
	1 „	Aethylgas	2,00394
Gefunden	durch	Wägung	2,0462
	„	Diffusion	2,0481.

Bei einer Temperatur von — 18° C. wird es noch nicht condensirt, wenn man es mit dem ihm beigemengten Methyl durch eine, mit einer Kältemischung von jener Temperatur umgebene, gewundene Glasröhre langsam streichen läfst; aber bei Anwendung eines Oerstedt'schen hydrostatischen Condensationsapparates (dessen Benutzung Herr Professor Gerling mir freundlichst gestattete) läfst es sich leicht bei + 3° C. schon unter einem Drucke von 2¼ Atmosphären in eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit verwandeln, welche nach Aufhebung des Drucks ihren früheren gasförmigen Zustand augenblicklich wieder annimmt. Sein Kochpunkt mag daher bei gewöhnlichem Druck der Luft etwa bei — 23° C. liegen. Das Aethylgas ist im Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Ueber Quecksilber mit einer geringen Menge frisch ausgekochten Alkohols zusammengebracht und geschüttelt, verschwand es rasch und vollständig (bis auf ein kleines Luftbläschen, welches kaum $\frac{1}{10}$ Procent vom Ganzen betrug). 1 Vol. absoluter Alkohol absorbirt bei 14,2° C. und 744,8mm Druck 18,13 Volumina des-

einer in geringer Menge beigemengten fremdartigen Substanz her; nach längerem Stehen über Wasser und nachheriger Behandlung des Gases mit rauchender Schwefelsäure verschwindet er beinahe vollständig. Reines Aethyl ist daher gleich dem Methyl wahrscheinlich geruchlos.

selben. Einige Tropfen Wasser dieser Auflösung hinzugefügt, bewirken im ersten Augenblick eine milchige Trübung derselben, gleich darauf fängt das Gas an, daraus zu entweichen und nach wenigen Secunden hat es fast ganz sein anfängliches Volumen wieder eingenommen. Rauchende Schwefelsäure ist ohne Einwirkung auf Aethyl, auch wird es von concentrirter Salpetersäure und Chromsäure nicht merklich verändert, noch verbindet es sich mit Jod oder Schwefel, selbst wenn man diese Körper in dem Gase erhitzt. Der Schwefel bewirkt hierbei eine andere Veränderung des Aethyls, indem sich Schwefelwasserstoff in Menge bildet und Kohle absetzt, sobald die Temperatur die der Rothglühhitze erreicht hat. Mit einem halben Volumen Sauerstoff vermischt und über Platinschwamm geleitet, bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; erst bei Anwendung einer schwachen Hitze fängt der Schwamm an zu glühen; dabei wird unter gleichzeitigem Absatz einer geringen Menge Kohle Wasser gebildet und ein Gas, wahrscheinlich Grubengas, tritt auf, welches in Alkohol unlöslich ist, mit schwach leuchtender Flamme brennt und dabei viel Kohlensäure erzeugt. Gleich dem Methyl wird das Aethylgas von Antimonsuperchlorid nicht absorbirt, auch wenn man es damit dem directen Sonnenlichte aussetzt. Chlor wirkt im Dunkeln nicht darauf ein. Wird aber eine trockene Mischung gleicher Volumina der beiden Gase dem zerstreuten Licht ausgesetzt, so findet augenblicklich eine Vereinigung Statt, zugleich tritt dabei unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit eine merkliche Volumveränderung ein. Brom übt ebenfalls eine Einwirkung auf das Aethyl aus, wenn beide dem directen Sonnenlichte ausgesetzt und gelinde erhitzt werden. Ich habe die Untersuchung der hierbei auftretenden Producte für jetzt nicht weiter ausgedehnt, behalte mir aber noch eine ausführlichere Beschreibung dieser Zersetzungserscheinungen vor.

In der Hoffnung, die Bildung des Elayls und Methyls bei der Darstellung des Aethyls verhindern zu können, prüfte ich,

welchen Einfluſs zunächst die Gegenwart von Wasser, dann auch die von Alkohol und Aether bei der Zersetzung des Jodäthyls durch Zink ausüben möchten. Obschon die Erwartung, der Zersetzung des Aethyls hierdurch vorzubeugen, nicht in Erfüllung gegangen ist, so dürften doch die Resultate, welche ich im Folgenden mittheilen werde, in anderer Beziehung nicht ohne Interesse seyn.

Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl und Wasser.

Gleiche Theile Wasser und Jodäthyl mit Zink in eine zuvor evacuirte Glasröhre auf die oben beschriebene Weise hermetisch eingeschlossen und darauf in einem Oelbade erhitzt, erleiden bei einer noch niederern Temperatur, als Zink und Jodäthyl für sich erfordern, eine rasch fortschreitende Zersetzung. Nach Verlauf von 2 Stunden schien die Einwirkung beendet zu seyn, der flüssige Inhalt der Röhre wurde dick und erstarrte während des Erkaltens zu einer weifsen amorphen Masse.

Beim nachherigen Oeffnen der Spitze unter Schwefelkalium enthaltendem Wasser strömte eine grofse Menge Gas mit bedeutender Heftigkeit aus. Dasselbe wurde in dem früher beschriebenen Apparate mit den nöthigen Vorsichtsmaafsregeln aufgefangen. Durch Behandlung des in der Röhre bleibenden weifsen Rückstandes mit Wasser liefs sich daraus nicht mehr, wie früher, ein Gas abscheiden.

Die Untersuchung des zuvor gesammelten Gases im kleinen Eudiometer gab folgende Zahlen:

I.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (trocken)	55,9	7,4°	74,9mm	741,3mm	36,27
Nach Absorption durch Schwefels. (trocken)	55,9	7,7°	73,3	739,8	36,24

Das Gas wurde so vollständig vom Alkohol absorbirt, dafs der bleibende äufserst geringe Rückstand nicht mehr bestimmt werden konnte.

Die Verbrennung des Gases im grofsen Eudiometer lieferte nachstehende Resultate :

II.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	100,5	8,0°	621,3mm	739,6mm	10,77
Nach Zulassung von Luft (feucht) . .	514,1	8,0°	187,9	739,0	271,25
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	540,6	8,0°	162,7	738,5	298,21
Nach der Verbrennung (feucht) . . .	513,9	7,8°	188,3	738,0	270,69
Nach Absorption der Kohlens. (trocken)	488,0	7,6°	212,0	738,1	249,78
Nach Zulassung von Wasserst. (trocken)	717,9	7,7°	10,2	737,9	508,08
Nach der Verbrennung (feucht)	612,0	8,0°	100,1	737,8	374,40

III.

Angewandtes Gas (feucht)	155,0	8,2°	558,6	737,8	25,75
Nach Zulassung von Luft (feucht) . .	521,2	8,0°	182,1	737,3	277,08
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	573,0	8,0°	135,1	737,7	331,00
Nach der Verbrennung (feucht)	509,1	7,8°	193,1	738,0	265,79
Nach Absorption der Kohlens. (trocken)	449,6	7,9°	246,2	738,8	215,24
Nach Zulassung von Wasserst. (trocken)	665,1	8,1°	52,0	737,9	443,04
Nach der Verbrennung (feucht) . . .	629,2	8,5°	82,7	736,9	394,12

Aus der Bestimmung I. ergiebt sich, dafs das untersuchte Gas keine Spur von Elayl beigemengt enthält, und ferner aus II. und III., dafs es zur Verbrennung gerade 3½ Vol. Sauerstoff bedarf, um damit 2 Vol. Kohlensäure zu erzeugen :

		Gasvolum		Verbrannter Sauerstoff		Erzeugte Kohlensäure
Analyse	II	10,77		37,66		20,91
	=	1	:	3,50	:	1,94
„	III	25,75		90,01		50,55
	=	1	:	3,50	:	1,97.

Genau dieselben Resultate hat die Analyse des Methyls *) ergeben, mit dem es überhaupt in seinen Eigenschaften völlig übereinstimmt. Es ist farblos, fast ganz unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, welcher bei 8,8° C. und 665,5mm Druck 1,22 Volumina davon aufnimmt; es besitzt anfangs einen schwachen ätherartigen Geruch, der nach Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure völlig verschwindet, und wird selbst bei einer Temperatur von — 18° C. nicht flüssig. Chlor ist im Dunkeln ohne Wirkung darauf, wird aber die Mischung dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt, so sieht man die Farbe des Chlors rasch verschwinden, ein Beweis, dafs eine Vereinigung stattgefunden hat. Es verbindet sich weder mit Jod noch mit Schwefel, selbst wenn diese Körper in dem Gase erhitzt werden.

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dafs das durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser entstehende Gas reines Methyl und identisch ist mit demjenigen, welches durch Zersetzung des Cyanäthyls vermittelst Kalium **) und durch Elektrolyse der Essigsäure ***) erhalten ist.

Ein Versuch, das Methyl durch Compression in den tropfbarflüssigen Aggregatzustand überzuführen, hat nicht das ge-

---

*) Diese Annalen Bd. LXV, S. 275 und Bd. LXIX, S. 290.

**) Ebendaselbst Bd. LXV, S. 269.

***) Ebendas. Bd. LXIX, S. 279.

wünschte Resultat gegeben, wenigstens war, bei einem Druck von 20 Atmosphären (dem höchsten, welchen das mir zu Gebote stehende Instrument anzuwenden gestattete) und gleichzeitiger Temperatur von + 3° C., keine Spur von einer Condensation sichtbar.

Die weifse Salzmasse, welche in der Zersetzungsröhre zurückblieb, besafs einen starken Geruch nach Aether; sie enthielt indefs keinen organischen Körper in chemischer Verbindung, sondern bestand aus basischem Jodzink.

Die Bildung des Methyls durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl und Wasser läfst sich durch folgende Gleichung veranschaulichen :

$$C_4 H_5 J + HO + 2 Zn = 2 (C_2 H_3) + ZnJ, ZnO.$$

Um darzuthun, dafs die Zersetzung des Jodäthyls in keinem anderen Sinne erfolgt, und namentlich dafs dabei das Aethyl, wie man vielleicht annehmen könnte, sich nicht in Methyl und Elayl spaltet, welches letztere dann in irgend einer chemischen Verbindung im Rückstande enthalten seyn müfste, habe ich folgenden Versuch angestellt :

Eine gewogene Menge Jodäthyl (2,268 Grm.) wurde wie vorhin in einer hermetisch verschlossenen Röhre mit Zink und Wasser möglichst vollständig zersetzt, die Röhre nach dem Erkalten geöffnet und der Rückstand, nachdem alles Gas ausgetreten war, rasch mit kaltem Kupferoxyd gemengt und darauf in einer Verbrennungsröhre wie bei der organischen Analyse erhitzt. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates betrug 0,132 Grm., einem Gehalt von 0,036 Grm. Kohlenstoff entsprechend. Die gefundene Kohlenstoffmenge beträgt aber nur $\frac{1}{4}$ von derjenigen, welche in dem Rückstande vorhanden seyn müfste, wenn eine Zerlegung des Jodäthyls in Jodzink, Methyl und Elayl stattgefunden hätte. Bei dieser Voraussetzung hätte nämlich der Rückstand von 2,268 Grm. Jodäthyl, welcher dann die entsprechende Menge Elayl in chemischer Verbindung enthalten

würde, statt der gefundenen 0,132 Grm. Kohlensäure, 0,641 Grm. (= 0,175 Grm. C.) geben müssen. Abgesehen hiervon, liefert schon die Anwesenheit der grofsen Menge von Zinkoxyjodid im Rückstande einen hinlänglichen Beweis, dafs eine Wasserzersetzung stattgefunden hat und dafs daher 1 Atom Jodäthyl, nach Abscheidung des Jods, durch Aufnahme von Wasserstoff geradeauf in 2 Atome Methyl verwandelt ist *).

Diese Thatsache erhält eine fernere Bestätigung durch die Zersetzung, welche Jodäthyl und Wasser erleiden, wenn man sie für sich in einer hermetisch verschlossenen Röhre derselben Temperatur aussetzt, welche zur Bildung des Methyls erforderlich ist. Man findet sie beim Oeffnen der erkalteten Röhre in Aether und eine concentrirte Lösung von Jodwasserstoffsäure verwandelt. Diese Aetherbildung giebt zugleich Aufschlufs über die Gegenwart desselben in der bei obiger Darstellung des Methyls zurückbleibenden Salzmasse, wie über die bei der Verbrennung derselben mit Kupferoxyd erhaltene geringe Menge von Kohlensäure.

Die beobachtete Zersetzung des Jodäthyls durch Zink bei Gegenwart von Wasser gewährt eine sehr einfache Methode, sich vollkommen reines Methylgas in grofser Menge zu verschaffen, indem schon ein einziges Zersetzungsrohr von den oben angegebenen Dimensionen davon mehr als 300 Cbc. liefert.

Um sich vor den Folgen der beim Erhitzen der Röhren möglicher Weise eintretenden Explosionen zu schützen, ist es rathsam, den Apparat mit einem hölzernen Behälter zu umgeben, welcher hinten offen und vorn mit einem doppelten Glasfenster versehen ist, wodurch sich der fortschreitende Gang der Operation beobachten läfst. Die Quantität des in den Zersetzungsröhren von den obigen Dimensionen zu zerlegenden Jodäthyls

*) Ueber die Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser und Alkohol finden sich weitere Angaben in der nachstehenden Notiz „über eine neue Reihe organischer Verbindungen" etc.

darf nicht 3,5 Grm. und die Temperatur des Oelbades nicht 180° übersteigen. Uebrigens ist mir im ganzen Verlaufe dieser Untersuchung keine einzige Glasröhre durch eine Explosion zertrümmert, obschon sie mitunter einen Druck von 80 bis 100 Atmosphären zu ertragen hatten.

Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl und Alkohol.

Wenn man die letzt beschriebenen Versuche dahin abändert, dafs man statt des Wassers absoluten Alkohol mit Zink und Jodäthyl in der verschlossenen Röhre erhitzt, so erhält man nach dem Oeffnen derselben fast genau dieselbe Menge Gas, wie vorhin. Auch liefs sich aus dem Rückstande, in welchem sich die Gegenwart von Aether durch den Geruch leicht zu erkennen gab, beim Uebergiefsen mit Wasser kein Gas mehr gewinnen.

Die eudiometrische Analyse führte zu folgenden Resultaten:

I.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	122,7	8,8°	6,1mm	732,3mm	86,32
Nach Behandlung mit Schwefels. (trocken)	120,9	8,2°	8,2	740,0	85,89
Nach Herausnahme eines Theils zur Verbrennung (trocken) . .	84,3	9,0°	43,8	732,6	56,21
Nach Absorption durch Alkohol	3,1	8,6°	31,9	732,1	2,06

II.

Angewandtes Gas (feucht)	136,7	8,0°	576,9	741,0	20,73
Nach Zulassung von atm. Luft (feucht) .	504,0	8,3°	192,6	741,3	264,37

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	574,6	8,4°	128,7mm	741,1mm	336,81
Nach der Verbrennung (feucht)	526,3	8,2°	172,3	740,9	286,39
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	482,3	7,9°	213,2	738,2	246,08
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	702,0	8,0°	23,7	737,7	486,95
Nach der Verbrennung (feucht)	566,1	8,1°	140,9	737,3	323,44

Aus dem Versuch I. ergiebt sich die Abwesenheit von Elayl und ein Gehalt von 3,66 Procent Stickstoff. Nach Versuch II. ist das Verhältnifs des brennbaren Gases zum verbrannten Sauerstoff und der erzeugten Kohlensäure wie folgt:

Angewandtes Gas		Verbrannter Sauerstoff		Erzeugte Kohlensäure
19,97		70,76		40,31
= 1	:	3,54	:	2,02.

Das Gas hat daher dieselbe Zusammensetzung und Dichtigkeit, wie das durch Einwirkung von Zink auf Jodäthyl und Wasser erhaltene Methyl, mit dem es auch in seinen physikalischen Eigenschaften übereinstimmt. Die Gegenwart von basischem Jodzink und Aether im Rückstande machen es unzweifelhaft, dafs 1 Aeq. Jodäthyl sich mit 1 Aeq. Alkohol und 2 Aeq. Zink in 2 Aeq. Methyl, 1 Aeq. Aether und 1 Aeq. Zinkoxyjodid zerlegt:

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_5\,J \\ C_4\,H_5\,O,\,HO \\ 2\,Zn \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} 2\,(C_2\,H_3) \\ C_4\,H_5\,O \\ ZnO,\,ZnJ. \end{matrix}\right.$$

Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl und Aether.

Gleiche Volumina Jodäthyl und Aether mit Zink in einer hermetisch verschlossenen Röhre bei ohngefähr 150° C. so lange erhitzt, bis die Zersetzung beendet schien, gaben nach dem

Erkalten eine dickflüssige, ölige, nicht erstarrende Masse. Beim Abbrechen der Spitze entwichen nur wenige Cubikzoll Gas; dagegen trat beim Uebergiefsen des Rückstandes mit Wasser eine desto lebhaftere starke Gasentwickelung ein. Beide Gase wurden in demselben Gefäfs aufgefangen und der eudiometrischen Analyse unterworfen.

I.

	Beobachtetes Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (trocken)	185,2	12,9°	19,7mm	744,2mm	128,12
Nach Absorption durch SO_3 (trocken) . .	175,1	13,0°	4,3	741,4	123,20
Nach Herausnahme eines Theils zur Verbrennung (trocken) . .	105,7	14,3°	65,8	745,9	68,31
Nach Absorption durch Alkohol	7,4	14,1°	71,2	746,4	4,58

II.

Angewandtes Gas (feucht)	48,3	13,0°	361,7	740,0	16,92
Nach Zulassung von Luft (feucht) . .	312,6	13,1°	92,2	739,8	189,83
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht) .	355,5	12,7°	48,4	738,8	230,82
Nach der Verbrennung (feucht)	309,9	12,7°	98,1	739,4	186,67
Nach Absorption der Kohlensäure (trocken)	260,5	12,9°	144,6	738,3	147,68
Nach Zulassung von Wasserstoff (trocken)	388,1	13,0°	14,8	737,9	267,87
Nach Zulassung von Sauerstoff (trocken)	427,2	13,3°	12,8	737,3	295,12
Nach der Verbrennung (feucht)	302,0	13,4°	102,4	737,1	179,40

Der Versuch I. führt zu folgender Zusammensetzung :

Durch SO_3 absorbirbares Gas . . .	3,84
„ „ nicht absorbirbares Gas .	89,71
Stickstoff	6,45
	100,00.

Das Verhältnifs des nach Absorption durch Schwefelsäure zurückbleibenden Gases zu der für seine Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmenge und der erzeugten Kohlensäure ist nach Versuch II. wie folgt :

Vol. des brennbaren Gases		Verbrannter Sauerstoff		Erzeugte Kohlensäure
15,83		67,31		38,99
= 1	:	4,25	:	2,46.

Aus jenem Zahlenverhältnifs geht hervor, dafs das von Schwefelsäure nicht absorbirbare Gas ein Gemenge ist und dafs der eine Bestandtheil ein höheres Atomgewicht als das Methyl besitzt. Die Auflöslichkeit dieses Gemenges in Alkohol, welcher nur eine geringe Menge Stickstoff ungelöst zurückläfst, schliefst übrigens die Gegenwart von Wasserstoff und Grubengas aus. Wenn man die Gegenwart des Elayls in Betracht zieht, welches durch Schwefelsäure zuvor absorbirt wurde und zugleich das Verhalten des Jodäthyls gegen Zink sowohl für sich, wie bei Gegenwart von Wasser und Alkohol berücksichtigt, so kann man nicht zweifelhaft seyn, dafs das fragliche brennbare Gasgemenge aus Aethyl und Methyl besteht. Durch Anwendung der oben entwickelten Formeln findet man, dafs 15,83 Vol. desselben 4,57 Vol. Aethyl und 11,26 Vol. Methyl enthalten. Läfst man den zufälligen Gehalt an Stickstoff unberücksichtigt, so führen beide Analysen zu folgender procentischer Zusammensetzung der gesammten Mischung :

Aethyl	27,68
Methyl	68,22
Elayl	4,10
	100,00.

Ich behalte mir vor, die Zersetzung des Jodäthyls durch Zink bei Gegenwart von Aether genauer zu studiren und namentlich zu untersuchen, in welcher Verbindung diese Gase in dem Aether enthalten sind, welche sich beim Vermischen mit Wasser daraus entwickeln.

Ich will zum Schlusse mit ein paar Worten noch einiger Versuche erwähnen über das Verhalten des Jodäthyls zu anderen Metallen; es mag genügen, die beobachteten Erscheinungen kurz zu beschreiben.

Die Metalle: Eisen, Blei, Kupfer und Quecksilber bei einer von 150 bis 200° C. variirenden Temperatur mit Jodäthyl erhitzt, zersetzen kaum eine Spur davon. Dagegen wird es von Arsenik bei circa 160° C. rasch zerlegt, indem sich eine blutrothe Flüssigkeit erzeugt, welche beim Erkalten in prachtvollen Krystallen, wahrscheinlich Arsenjodid ($As J_3$), anschiefst. Beim Oeffnen der capillaren Spitze der Röhre erwies sich dieselbe luftleer; auch entwickelte die krystallinische Masse im Contact mit Wasser, worin sie sehr wenig löslich ist, kein Gas. Das übrig gebliebene Arsenik besafs im auffallend hohen Grade einen starken, dem des Antimons sehr ähnlichen Metallglanz. Zinn bewirkt die Zerlegung des Jodäthyls beinahe bei derselben Temperatur, wie Arsenik, und das flüssige Jodid verwandelt sich dabei allmälig in ein gelbliches, öliges Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Eine Gasentwickelung fand weder beim Oeffnen der Röhre, noch bei nachheriger Behandlung des Rückstandes mit Wasser Statt, welches kaum eine Spur davon löste. Auch von Kalium wird das Jodäthyl bei einer Temperatur von ungefähr 130° C. mit Leichtigkeit zersetzt, die Zersetzungsproducte sind denen, welche man durck Zink erhält, entsprechend; da jedoch die Kaliumkugeln stets mit einer Schicht Kalihydrat bedeckt sind und es kaum möglich ist, sie ohne diese in die Zersetzungsröhre einzuführen, so enthalten die Gase stets mehr oder weniger freien Wasserstoff.

Ich enthalte mich, an die vorstehenden Beobachtungen, so sehr sie dazu Veranlassung geben, allgemeine Betrachtungen über die wahrscheinliche Constitution der Radicale der Reihe, welcher das Aethyl und Methyl angehören, anzuknüpfen, bis ich meine Versuche auf einige andere Glieder derselben und auf die elektronegativen Radicale, das Formyl, Acetyl etc. weiter ausgedehnt habe.

Notiz über eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle, Phosphor u. s. w. enthalten;

von Dr. *E. Frankland.*

Seit Beendigung der vorhergehenden Untersuchung über die Einwirkung von Zink auf Jodäthyl, habe ich das Verhalten von Zink gegen die entsprechende Methylverbindung studirt; die Resultate, welche ich in einer späteren Abhandlung mittheilen werde, sind den andern nahezu analog : es entwickelt sich Methylgas und in der Zersetzungsröhre bleibt ein weifser, krystallinischer Rückstand. Das eigenthümliche Verhalten dieses Rückstandes gegen Wasser, durch welches er unter einer glänzenden Flammenerscheinung, mit Entwickelung von reinem Sumpfgas zersetzt wird, veranlafste mich, diese Zersetzung genauer zu untersuchen. Unterwirft man den Rückstand in einem mit trocknem Wasserstoffgas gefüllten Apparate der trocknen Destillation, so geht eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit von ausnehmend durchdringendem und äufserst widrigem Geruch, in die Vorlage über; diese Flüssigkeit entzündet sich von selbst, wenn sie mit Luft oder Sauerstoffgas in Berührung kommt, und verbrennt mit einer glänzenden, grünlich-blauen Flamme unter Bildung einer dichten Wolke von Zinkoxyd; der

mit einer grofsen Menge von Methyl- und Sumpfgas vermengte Dampf entzündet sich nicht von selbst, verbrennt aber beim Erhitzen mit der charakteristischen Flamme, welche auf kalte Flächen, die man hinein hält, eine schwarze metallische Schichte von Zink, umgeben von einem Oxydring, absetzt. Diese metallischen Flecken lassen sich von Arsenik schon durch ihre leichte Löslichkeit in verdünnter Salzsäure, wobei Wasserstoff entwickelt wird, unterscheiden. Die Dämpfe dieser Verbindung scheinen in hohem Grade giftig zu seyn und bringen, wenn man sie unvorsichtig einathmet, nach kurzer Zeit eine starke Einwirkung auf das Nervensystem hervor. Sie zersetzt Wasser mit derselben Stärke wie Kalium und die kleine Röhre, worin die Flüssigkeit enthalten ist, wird unter Wasser rothglühend; die Producte der Zersetzung sind Zinkoxyd und reines Sumpfgas, in dem Verhältnifs von 1 : 2 Aeq., woraus sich ergiebt, dafs der fragliche Körper aus 1 Aeq. Methyl und 1 Aeq. Zink zusammengesetzt ist, indem $C_2 H_3 Zn + HO = ZnO\ 2\ (C H_2)$ ist. Diese Zusammensetzung wurde ferner durch die directe Analyse bestätigt.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs diese merkwürdige Verbindung, für welche ich vor der Hand den Namen *Zinkmethyl* vorschlage, die Rolle eines Radicals zu spielen im Stande ist, und sich direct mit Sauerstoff, Chlor etc. zu vereinigen vermag; meine Versuche sind indessen noch nicht so vollendet, dafs ich dieses jetzt schon mit Bestimmtheit nachweisen könnte.

Eine entsprechende Aethylverbindung bildet sich gleichfalls bei der Zersetzung von Jodäthyl durch Zink; dieser Körper, welcher Zinkäthyl genannt werden mag, ist weniger flüchtig, als Zinkmethyl und liefert bei der Zersetzung mit Wasser neben Zinkoxyd Methylgas :

$$C_4 H_5 Zn + HO = ZnO + 2\ (C_2 H_3).$$

Die Existenz dieses Körpers erklärt genügend die Einwirkung des Wassers auf den, durch die Einwirkung von Zink

auf Jodäthyl erhaltenen krystallinischen Rückstand, sowie auch die Zersetzung der zwei letzteren Körper bei Gegenwart von Wasser und Alkohol; es kann ferner kaum zweifelhaft seyn, dafs Zinkäthyl in dem wasserfreien Aether sich ohne Zersetzung löst und bei darauf folgendem Zusatz von Wasser in Zinkoxyd und 2 Volume Methyl verwandelt wird.

Diese Thatsachen machen es sehr wahrscheinlich, dafs bei der Zersetzung von Jodäthyl durch Arsenik oder Zinn, welche ich in der vorhergehenden Abhandlung erwähnt habe, diese Metalle sich mit Aethyl zu neuen, dem Kakodyl ähnlichen, Radicalen vereinigen; in der That besitzt das mittelst Arsenik bei dieser Zersetzung erhaltene Product einen unerträglichen, dem des Kakodyls in hohem Grade gleichenden Geruch; durch Zersetzung von Jodmethyl mit Arsenik würde wahrscheinlich Kakodyl selbst erhalten werden. Ich finde ferner, dafs die Jodide von Methyl, Aethyl u. s. w. durch Phosphor leicht zersetzt werden können, und da hierbei kein Gas entwickelt wird, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs eine Reihe von phosphorhaltigen Basen, ähnlich den von Paul Thénard entdeckten [$C_6 H_9 P = P (C_2 H_3)_3$] bei dieser Zersetzung entstehen mag.

Die Existenz von Wasserstoffverbindungen des Arsens, Antimons und Tellurs, sowie die Substitution von Methyl und Aethyl für Wasserstoff in den neuen Basen von Wurtz zeigen deutlich die auffallende Aehnlichkeit der Functionen dieser Radicale und des Wasserstoffs, so dafs in Verbindung mit obigen Thatsachen wir die Erwartung hegen dürfen, dafs die meisten, wenn nicht alle der folgenden Verbindungen darstellbar sind.

Wasserstoffreihe	Methylreihe	Aethylreihe	Butirylreihe
H Zn	$(C_2 H_3)$ Zn*	$(C_4 H_5)$ Zn*	$(C_6 H_7)$ Zn
H_2 As	$(C_2 H_3)_2$ As*	$(C_4 H_5)_2$ As	$(C_6 H_7)_2$ As
H_x Sb*	$(C_2 H_3)_x$ Sb	$(C_4 H_5)_x$ Sb	$(C_6 H_7)_x$ Sb
H_3 P*	$(C_2 H_3)_3$ P*	$(C_4 H_5)_3$ P	$(C_6 H_7)_3$ P

Valylreihe	Amylreihe	Phenylreihe
$(C_8 H_9)$ Zn	$(C_{10} H_{11})$ Zn	$(C_{12} H_5)$ Zn
$(C_8 H_9)_2$ As	$(C_{10} H_{11})_2$ As	$(C_{12} H_5)_2$ As
$(C_8 H_9)_x$ Sb	$(C_{10} H_{11})_x$ Sb	$(C_{12} H_5)_x$ Sb
$(C_8 H_9)_3$ P	$(C_{10} H_{11})_3$ P	$(C_{12} H_5)_3$ P.

Ich habe bereits einige vorläufige Versuche angestellt, in der Absicht, diese Körper darzustellen, welche wahrscheinlich die Eigenschaft besitzen werden, sich direct mit Sauerstoff, Chlor etc. zu verbinden und es scheint, dafs diese Versuche einen Erfolg versprechen. Ich behalte mir die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes vor und werde die Resultate der Untersuchung zugleich mit der genaueren Beschreibung der chemischen Beziehungen des Zinkäthyls und Zinkmethyls sobald mittheilen, als es die eigenthümlichen Schwierigkeiten, welche eine derartige Untersuchung umgeben, erlauben werden.

Ueber den Farbstoff der Morinda citrifolia;

von *Th. Anderson.*

(Aus den Transactions of the Royal Society of Edinburgh Vol. XVI, Part. IV, vom Verfasser mitgetheilt).

Das Material, welches den Gegenstand dieser Untersuchung bildete, war schon vor längerer Zeit nach Glasgow unter dem

*) Die mit einem Sternchen bezeichneten Glieder sind bereits dargestellt worden.

Namen Sooranjee eingeführt worden, um es als Ersatzmittel für Krapp in der Färberei zu gebrauchen. In dieser Absicht wurde dasselbe bei seiner Ankunft mehreren der erfahrensten Kattundrucker übergeben, welche indessen alle in der Erklärung übereinkamen, dafs es durchaus nicht färbe und vollkommen unbrauchbar sey. Um über die Pflanze, von welcher das Material abstammte, einige Auskunft zu erhalten, verschaffte ich mir die Samen derselben und es ergab sich, dafs sie von Morinda citrifolia herrührten, welche in Ostindien den Namen Sooranjee- oder Soorinjee-Pflanze führt. Diese Pflanze ist schon seit langer Zeit als eines der am häufigsten in Ostindien angewandten Färbemittel bekannt.

Sooranjee ist die Wurzel der Pflanze; es sind Stücke von 1 bis 4 Zollen Länge und $\frac{1}{4}$ bis zu $\frac{1}{3}$ Zoll Dicke. An den dünnen Stücken ist die Rinde dick und bildet einen beträchtlichen Theil der ganzen Wurzel, an den gröfseren Stücken ist sie aber viel dünner. Aufsen besitzt sie eine blafs gräulich-braune Farbe, beim Zerbrechen zeigt sie indessen von schönem Gelb bis zu Bräunlich-roth wechselnde Farben, die hauptsächlich der Rinde angehören. Das Holz selbst besitzt nur einen hellgelben Anflug, am stärksten in der Mitte und kaum sichtbar in der Nähe der Rinde; durch Alkalien wird es indessen tief roth gefärbt, wodurch sich das Vorhandenseyn einer gewissen Menge von Farbstoff zu erkennen giebt. Die Rinde läfst sich leicht ablösen und man bemerkt dann, an ihrer inneren Fläche sowohl, als an der des Holzes einen eigenthümlichen, silberartigen Glanz, der besonders an den gröfseren Stücken deutlich erscheint, an den kleineren dagegen fast gänzlich fehlt. Beim Kochen der Rinde mit Wasser erhält man eine weingelbe, mit Alkohol eine tiefrothe Flüssigkeit.

Morindin.

Zur Darstellung des Farbstoffes des Sooranjee, welchem ich den Namen *Morindin* gebe, versuchte ich zuerst kochendes

Wasser anzuwenden, worin, wie mir vorläufige Versuche gezeigt hatten, derselbe ziemlich leicht löslich ist; ich fand indessen, dafs diese Methode unanwendbar war, da die Abkochung eine Menge von Schleim enthält, welcher die Filtration der Flüssigkeit verhindert. Ebensowenig vortheilhaft zeigte sich die Anwendung von Alkalien, worin der Farbstoff leicht löslich ist, so dafs ich Alkohol anwenden mufste, was endlich zum Ziel führte. Die Rinde der Wurzel, getrennt von den holzigen Theilen, wurde zu feinem Pulver zerrieben, und mit ihrem sechsfachen Gewicht rectificirten Weingeistes gekocht, welcher noch heifs abfiltrirt wurde. Die Lösung war tief bräunlich-roth gefärbt und liefs beim Abkühlen die gröfsere Menge des Farbstoffs in braunen Flocken fallen, welche aus Morindin bestanden, vermengt mit einem anderen rothen, in geringer Menge in der Wurzel enthaltenen Farbstoff. Eine zweite Abkochung mit einer gleichen Menge von Weingeist gab eine blasser gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich Morindin neben einer geringeren Menge des anderen rothen Farbstoffs ausschied. Dieselbe Behandlung wurde noch mehrmals wiederholt, so lange noch der Alkohol beim Abkühlen etwas ausschied, und jede folgende Abkochung lieferte reineres Morindin, bis die letzten Lösungen dasselbe in der Form von feinen, gelbgefärbten, strahlenförmig gruppirten Nadeln abschieden. Durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol von 50 pC. wurde der beigemengte, rothe Farbstoff vollständig entfernt und das Morindin von schön gelber Farbe erhalten. Es war indessen noch unrein, denn es enthielt eine geringe Menge von Asche, welche bei einem Versuch 0,47 pC., bei einem anderen 0,32 pC. betrug. Durch blofse Krystallisation aus Alkohol konnte dieselbe nicht entfernt werden, doch gelang es leicht aus mit Salzsäure schwach angesäuertem Alkohol, woraus das Morindin in reinem Zustande krystallisirte.

Morindin krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche

bei verdünnten Lösungen, strahlenförmig gruppirt, sich an den Wänden des Gefäfses abscheiden, wodurch sie dem Wavellit gleichen. Die Krystalle sind äufserst weich und legen sich auf dem Filter beim Trocknen zu einer Masse zusammen, welche eine satte, schwefelgelbe Farbe und einen seidenartigen Glanz besitzt. Die Krystalle sind in kaltem Alkohol nur wenig löslich, weit mehr in kochendem Alkohol, besonders in verdünntem. Beim Abkühlen füllt sich diese Flüssigkeit mit einer Masse von voluminösen Nadeln, welche beim Trocknen zu einem kleinen Volume schwinden. In absolutem Alkohol sind sie weniger löslich und ganz unlöslich in Aether. Kaltes Wasser löst nur wenig Morindin auf, welches indessen hinreicht, der Flüssigkeit eine gelbe Farbe mitzutheilen; bei dem Kochpunct wird es indessen leicht aufgenommen und beim Abkühlen als gallertartige Masse wieder abgeschieden, welche keine Spuren von Krystallisation zeigt und die Poren des Papiers verstopft, wefshalb man die Mutterlauge nicht davon trennen kann. Von den Lösungen der Alkalihydrate wird es mit schön orangenrother Farbe aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure färbt es tief purpurn, in dünnen Schichten violett. Nach 24stündiger Berührung schied die Lösung beim Verdünnen mit Wasser gelbe Flocken von verändertem Farbstoff aus; derselbe war nun vollkommen unlöslich in kaltem Wasser und gab mit Ammoniak eine violette und nicht mehr orangenroth gefärbte Lösung. Salpetersäure von 1,38 spec. Gewicht löst in der Kälte Morindin langsam auf und färbt sich dabei tief bräunlich-roth. Bei Anwendung von Wärme entsteht sogleich eine lebhafte Einwirkung, die braune Farbe verschwindet und rothe Dämpfe entwickeln sich. Nach lange fortgesetztem Kochen gab die Flüssigkeit nach der Neutralisation mit Ammoniak keinen Niederschlag mit Kalksalzen.

Die Lösungen von Morindin geben mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen scharlachrothen, flockigen Niederschlag, welcher sehr unbeständig ist und beim Auswaschen Farbstoff verliert.

Mit Kalk-, Baryt- und Strontianlösungen entstehen voluminöse, rothe Niederschläge, welche in Wasser wenig löslich sind; Eisenchlorid wird dunkelbraun gefärbt, ohne dafs ein Niederschlag entsteht. Wird die ammoniakalische Lösung von Morindin zu Alaunlösung gebracht, so fällt die Thonerde mit Morindin als ein röthlicher Lack nieder; setzt man dieselbe zu Eisenchlorid, so entsteht ein brauner Niederschlag, welcher von reinem Eisenoxydhydrat sich nicht unterscheiden läfst, übrigens aber Morindin enthält, da die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint.

Beim Erhitzen von Morindin in verschlossenen Gefäfsen schmilzt dasselbe zu einer tief braunen Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur siedet, unter Entwickelung eines äufserst prachtvollen orangenfarbigen Dampfes, ähnlich dem der salpetrigen Säure, welcher an den kälteren Theilen sich zu schönen, rothen Nadeln, von beträchtlicher Länge verdichtet. In dem Gefäfse bleibt eine voluminöse Kohle.

Die Analyse des Morindins wurde mit Kupferoxyd ausgeführt; die Substanz war sorgfältig bei 100° getrocknet worden.

I. 6,406 Grain Morindin gaben 13,028 Kohlensäure und 2,990 Wasser.

II. 5,956 Grain Morindin gaben 12,100 Kohlensäure und 2,699 Wasser.

III. 4,564 Gr. Morindin gaben 9,270 Kohlensäure.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	55,46	55,40	55,39
Wasserstoff	5,19	5,03	„
Sauerstoff	39,35	39,57	„
	100,00	100,00.	

Diese Resultate führen zu der Formel: $C_{28}H_{15}O_{15}$, welche vollkommen mit dem Mittel der Analysen übereinstimmt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		berechnet		Mittel der Analysen
28 Aeq.	Kohlenstoff	2100,0	55,44	55,41
15 „	Wasserstoff	187,5	4,95	5,11
15 „	Sauerstoff	1500,0	39,61	39,48
		3787,5	100,00	100,00.

Diese Formel zeigt eine interessante Beziehung zwischen Morindin und den Farbstoffen des Krapps, besonders zu demjenigen, welcher durch Sublimation des Krapppurpurs erhalten wird. Aus den Analysen dieses Stoffs hat Schiel *) das Verhältnifs $C_7 H_4 O_4$ abgeleitet; da aber alle Farbstoffe des Krapps 28 Aeq. Kohlenstoff enthalten, so ist man berechtigt, diese Formel viermal zu nehmen und $C_{28} H_{16} O_{16}$ zu schreiben, welche Formel von der des Morindins nur um 1 Aeq. Wasser verschieden ist. Der unsublimirte Krapppurpur, dessen Formel nach Schiel: $C_{28} H_{10} O_{15}$ ist, wäre ferner von dem Morindin durch einen Mindergehalt von 5 Aeq. Wasserstoff verschieden.

Diese Aehnlichkeit erstreckt sich indessen nicht nur über die Formeln, sondern über alle physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Stoffe; dieselben stehen einander sehr nahe, obgleich sie verschieden genug sind, um die Möglichkeit einer Verwechselung beider nicht zuzulassen. Dies ist sehr bemerkenswerth, da es die Aehnlichkeit in der chemischen Constitution von Pflanzen zeigt, welche in dem botanischen System einander nahe stehen; Morinda gehört nämlich zu der natürlichen Familie der Cinchonaceae, welche von vielen Botanikern als eine blofse Unterabtheilung der Rubiaceae angesehen wird, deren Typus die Krapppflanze ist.

Diese Aehnlichkeit erstreckt sich indessen nicht auf ihre Anwendbarkeit als Färbemittel, in welcher Hinsicht beide Stoffe sich sehr verschieden zeigen. Ich habe schon erwähnt, dafs in den Kattundruckereien man nicht im Stande war, mittelst

*) Diese Annalen LX, 74.

Sooranjee eine Farbe zu erzeugen; ich kann diefs in Bezug auf die gewöhnlichen Beizmittel nur bestätigen. Ich habe kleine Stücke mittelst Thonerde- und Eisenoxydbeizen vorbereiteten Zeugs mit Morindin bei allmählig gesteigerter Wärme längere Zeit behandelt, ohne dafs sich dieselben färbten und die Beizen zeigten sich nach kurzem Kochen mit Seife unverändert. Mit der Wurzel selbst nahm eine Thonerdebeize eine nur schwach röthlich-graue Färbung an und eine Eisenbeize wurde kaum merklich dunkler gefärbt. Ein anderer Fall trat indessen ein, als für Türkisch-Roth gebeiztes Zeug angewandt wurde. Ich erhielt von Glasgow Baumwollenzeug, sowohl nach dem älteren als dem neueren Verfahren für Türkisch-Roth gebeizt und fand, dafs beide mit Morindin nach Verlauf weniger Stunden, oder noch früher, eine dunkel bräunlich-rothe Färbung annahmen, die zwar jeder Schönheit ermangelte, aber vollkommen ächt war. Diese Beobachtungen stimmen mit der Mittheilung überein, welche Hr. Hunter über das Verfahren der Hindu's beim Färben mit M. citrifolia gegeben hat. Man weicht das Zeug zuerst in eine unvollkommene Seife ein, welche durch Mischen des Oels von Sesamum orientale mit Natronlauge bereitet wird. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es mit einem Auszug von Myrobalanen behandelt (die adstringirende Frucht von Terminalia chebula) und vier oder fünf Tage lang der Sonne ausgesetzt; hierauf in eine Alaunlösung gebracht, ausgepreſst und wieder vier oder fünf Tage lang ausgesetzt. Die gepulverten Wurzeln von Morinda werden mit Oel von Sesamum sorgfältig zusammengerieben und mit den Blüthen von Lythrum fruticosum, oder einer entsprechenden Menge von Purwas (Galläpfel von einer Art Mimosa) vermischt. Das Ganze wird nun mit Baumwolle in eine grofse Menge von Wasser gebracht und über gelindem Feuer drei Stunden lang erwärmt, worauf die Temperatur bis zum Siedepunct gesteigert wird. An der hierdurch erhaltenen

rothen Farbe wird nach Hunter mehr die Haltbarkeit als die Schönheit geschätzt.

Morindon.

Es ist schon angeführt worden, dafs Morindin beim Erhitzen eine Veränderung erleidet, wobei ein kohliger Rückstand bleibt und ein krystallisirter Stoff sublimirt, dessen Eigenschaften von denen des ursprünglichen Körpers verschieden sind. Ich habe demselben den Namen *Morindon* gegeben.

Morindon wird bei der Sublimation in langen Nadeln erhalten, welche unter dem Mikroscop als vierseitige Prismen mit einer schiefen Endfläche erscheinen und eine äufserst intensive und schöne rothe Farbe besitzen. Sie sind sowohl in kaltem als in heifsem Wasser vollständig unlöslich, lösen sich aber leicht in Alkohol, sowie in Aether, woraus sie bei allmähligem Verdunsten wieder krystallisiren. Von Alkalien wird Morindon mit prächtig violetter Farbe aufgenommen. In starker Schwefelsäure ist es gleichfalls mit der nämlichen intensiven, violetten Farbe löslich und fällt daraus beim Verdünnen mit Wasser wieder nieder. Die ammoniakalische Lösung desselben giebt mit Alaunlösung einen schönen, rothen Lack, mit Barytwasser aber einen kobaltblauen Niederschlag.

Die Menge von Morindon, welche ich zur Analyse verwenden konnte, war zu gering, um genaue Resultate zu gestatten; auch konnte ich nicht alle Vorsichtsmafsregeln zur Reinigung desselben treffen, welche ich bei gröfseren Mengen angewandt haben würde. Die sublimirten Krystalle wurden blofs mit Aether gewaschen, um empyreumatische Substanzen zu entfernen und hierauf bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab :

1,629 Grain Morindon 3,931 Kohlensäure und 0,614 Wasser.

Diefs stimmt nahe mit der Formel : $C_{28}\ H_{10}\ O_{10}$ überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	28	2100,0	65,11	65,81
Wasserstoff	10	125,0	3,87	4,18
Sauerstoff	10	1000,0	31,02	30,01
		3225,0	100,00	100,00.

Man kann natürlich eine Formel nach einer einzigen Analyse mit so geringer Menge nicht als festgestellt betrachten. Dafs Morindon aus Morindin durch blofses Austreten von Wasser entsteht, erhält eine Bestätigung durch das Verhalten von Morindin gegen concentrirte Schwefelsäure, wobei es, wie erwähnt, in Wasser unlöslich wird und in einen wie Morindon in Alkalien mit violetter Farbe löslichen Körper übergeht. Wenn fernere Untersuchungen die Formel : C_{28} H_{10} O_{10} bestätigen sollten, so wäre eine neue Beziehung zu den Krappstoffen vorhanden, indem die Formel des Krapproths nach Schiel : C_{28} H_9 O_9 nur um 1 Aeq. Wasser von obiger Formel verschieden ist. Es würde ferner mit Gentianin polymer seyn, für welches Baumert *) die Formel : C_{14} H_5 O_5 aufgestellt hat.

Morindon ist ein wahrer Farbstoff; es ist fähig sich mit den gewöhnlichen Beizen zu verbinden. Mit Thonerde giebt es eine tief rosenrothe, mit Eisenoxyd violette und schwarze Farben, welche indessen nicht sehr haltbar sind; aufserdem hat es eine grofse Neigung sich auf die ungebeizten Stellen des Zeugs zu werfen und das Weifse zu verderben. Morindin ist nach der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure im Stande sich mit den gewöhnlichen Beizen zu verbinden.

*) Diese Annalen LXII, 106.

Notiz über Chloroform;

von *Soubeiran* und *Mialhe*.

Unter dem Namen *Chloroform* kommen im Handel zwei Flüssigkeiten vor, welche, obgleich verschiedenen Ursprungs, für identisch gehalten werden und aus diesem Grunde hat man bis jetzt eine der anderen substituirt. Nichtsdestoweniger zeigen beide ansehnliche Verschiedenheiten von einander: die eine, welche durch Einwirkung von Chlorkalk auf Alkohol dargestellt wurde, besitzt alle Eigenschaften, welche der eine von uns dem Chloroform zugeschrieben hat, wir wollen dieses normales Chloroform nennen; die andere, welche durch Einwirkung von Chlorkalk auf Holzgeist oder Methylalkohol gewonnen wurde, unterscheidet sich in der Weise von der ersten, dafs wir beide einer genauen vergleichenden Prüfung unterwerfen zu müssen glaubten, um die Ursache dieser Verschiedenheit zu ermitteln.

Das aus Holzgeist dargestellte Chloroform, welches wir für den Augenblick Methylchloroform nennen wollen, besitzt wohl das gleiche Aussehen, aber einen sehr verschiedenen Geruch: dieser Geruch ist nicht angenehm und lieblich, sondern empyreumatisch und ekelhaft. Das specifische Gewicht desselben ist geringer als das des gewöhnlichen Chloroforms: letzteres wiegt nämlich 1,496, das andere 1,413. Auch scheint der Siedepunct desselben weniger hoch zu liegen. Endlich verursacht die Einathmung des Methylchloroforms, weit entfernt leicht und angenehm zu seyn, allgemeines Unbehagen, Schwere im Kopfe und anhaltende Uebelkeit, zuweilen selbst Erbrechungen. Diese an beiden Flüssigkeiten beobachteten Verschiedenheiten liefsen uns glauben, dafs beide nicht dieselbe Zusammensetzung besäfsen, oder dafs die Eigenschaften der einen durch die Gegenwart irgend einer fremden Substanz verändert seyen.

Nach der ersten Vermuthung konnte man annehmen, dafs das Chloroform, welches nicht zu demselben Typus wie der Alkohol gehört, sondern in Folge einer weitgehenden Zersetzung durch die Einwirkung des Chlorkalks erhalten wird, nicht derselbe Körper sey, im Falle er aus dem zur Aethylreihe gehörenden Alkohol oder dem zur Methylreihe gehörenden Holzgeist dargestellt sey. Es könnte auch seyn, dafs der Unterschied von einer verschiedenen Condensation des in dem Chloroform angenommenen Methyls herrühre. Dieses Zweifels halber mufsten wir zur Analyse unsere Zuflucht nehmen, deren Resultate wir später geben werden. Die zweite Annahme setzt die Identität des aus dem Weingeist und dem Holzgeist dargestellten Chloroforms voraus und der Unterschied rührte in diesem Falle nur von der Gegenwart eines fremden Körpers her. Diese Ansicht ist begründeter. Als wir nämlich versuchten, das Methylchloroform durch wiederholte Rectificationen über Chlorcalcium zu reinigen, fanden wir, dafs das im Wasserbade zurückbleibende Salz bei jeder Rectification eine gewisse Menge eines eigenthümlichen Oels zurückbehielt, welches durch Waschen mit Wasser leicht isolirt werden konnte. Durch wiederholte Rectificationen war es uns möglich, eine ziemlich bedeutende Menge dieses Oeles zu gewinnen, welches in manchen käuflichen Chloroformsorten bis 30 Grm. in 500 Grammen Chloroform ausmachte.

Dieser neue Körper ist eine Flüssigkeit von ölartiger Consistenz. Durch eine einfache Rectification verliert das Oel seine anfangs gelbliche Farbe und wird farblos. Es besafs einen eigenthümlichen, sehr starken, empyreumatischen Geruch, den man als die Ursache des besonderen Geruchs erkannte, welchen das Methylchloroform zeigte. In einer Retorte mit eingesenktem Thermometer destillirt fing es bei 85° zu sieden an; die Temperatur blieb indessen nicht constant, sondern stieg allmählig bis 133°. Bei diesem Puncte wurde die Operation unterbrochen,

weil das Thermometer nicht mehr genug in die, jetzt noch sehr geringe Menge von Flüssigkeit tauchte. Dieses Steigen der Temperatur während der Destillation zeigt deutlich ein Gemenge verschiedener Verbindungen an. Das Oel liefs sich leicht anzünden und brannte mit stark leuchtender Flamme. Die Gegenwart von Chlor unter den Verbrennungsproducten desselben zeigte, dafs dieser Körper in der Zusammensetzung enthalten war.

Das Chloroform, welches dieses Oel geliefert hatte, behielt auch nach mehrmaligen Rectificationen den brenzlichen Geruch, welcher es characterisirte. Wir suchten demnach nach einer chemischen Reaction, welche unwirksam auf Chloroform selbst, im Stande sey, das darin enthaltene Oel abzuscheiden oder zu zerstören. Nach einigen Versuchen schien die concentrirte Schwefelsäure sich hierzu zu eignen; sie bewirkte in dem noch unreinen Chloroform eine bräunlich-rothe Färbung, die um so stärker war, jemehr Oel sich beigemengt befand. Diese Färbung, welche auch und in höherem Grade noch, das Oel für sich zeigte, rührt von einer Verkohlung und Zerstörung desselben her; durch Destillation des unreinen Chloroforms mit einer gewissen Menge der concentrirten Säure gelang es uns, ein Product zu erhalten, welches durch dieses kräftige Reagenz nicht mehr gefärbt wurde und durchaus keinen empyreumatischen Geruch mehr zu besitzen schien.

Nun glaubten wir, ohne einen merklichen Irrthum befürchten zu müssen, das so gereinigte Chloroform der Analyse unterwerfen und die Eigenschaften desselben mit denen des normalen Chloroforms vergleichen zu können.

Die Analyse, der Siedepunct, die Dichtigkeit im flüssigen und im Dampfzustande, alles stimmte überein, und wir konnten die Ueberzeugung haben, dafs nur ein einziges Chloroform existirt, sowie dafs das aus Holzgeist dargestellte von dem aus Weingeist gewonnenen nicht verschieden ist, wenn man die Vorsicht gebrauchte, dasselbe von dem oben erwähnten Oel zu

befreien. Man mufs indessen gestehen, dafs eine vollständige Abscheidung dieses Oels nicht bewirkt werden konnte; in der That blieb eine sehr geringe Menge davon zurück, die klein genug war, um weder auf das Resultat der Analyse, noch die Dichtigkeit einen Einflufs auszuüben; sie gab sich indessen durch den Geruch zu erkennen, der nach der Verdampfung einer ziemlich grofsen Menge von Chloroform sich bemerklich machte. Besonders deutlich zeigte sich derselbe bei dem Versuch der Bestimmung der Dampfdichte. Der Kolben besafs nach der Operation deutlich den Geruch des Oels. Es ist fast unmöglich, die letzten Spuren desselben zu entfernen; sie widerstehen der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure selbst bei längerer Berührung des Chloroforms mit derselben.

Es giebt also nicht zwei verschiedene Chloroforme, nur die Gegenwart eines eigenthümlichen Oels, das bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Holzgeist entsteht, ist die Ursache der sich leicht bemerklich machenden Verschiedenheit.

Nachdem diese Thatsache einmal erwiesen war, mufsten wir untersuchen, ob sich nicht eine der untersuchten ähnliche Substanz bei der Gewinnung des Chloroforms aus Alkohol erzeuge. Der Versuch bestätigte unsere Voraussetzung: das rohe Chloroform wurde zuerst mit Wasser gewaschen und hierauf mit kohlensaurem Natron; es wurde nun lange Zeit zur Abscheidung des Wassers mit Chlorcalcium in Berührung gelassen, endlich filtrirt und in einer Glasretorte im Wasserbade destillirt. In der Retorte blieb eine aromatische Flüssigkeit, welche einen von dem des Chloroforms verschiedenen Geruch besafs; die Menge desselben war sehr gering, denn bei der Rectification von 20 Kilogrammen Chloroform blieben nicht 40 Grammen zurück.

Dieses Oel weicht wesentlich von dem ab, welches aus mittelst Holzgeist dargestelltem Chloroform gewonnen wurde. Seine Dichtigkeit übersteigt die des Wassers; es besitzt einen specifischen Geruch, der scharf und durchdringend ist und sich

mit dem des anderen nicht vergleichen läfst. Bei dem Versuche, den Siedepunct desselben zu bestimmen, fanden wir, dafs es wie das andere ein Gemenge verschiedener Verbindungen war; denn das Thermometer, welches zu Anfang des Siedens bei 68° stand, stieg mitten in dieser Flüssigkeit auf 117°; und die Temperatur würde ohne Zweifel noch zugenommen haben, wenn wir eine gröfsere Menge des Products zur Fortsetzung des Versuchs zur Disposition gehabt hätten. Alle diese Verbindungen enthalten Chlor, was sich in den Verbrennungsproducten zu erkennen gab. Obgleich diese verschiedenen Verbindungen nicht direct analysirt wurden, so deutet doch alles darauf hin, dafs sie ihrer Zusammensetzung nach den Uebergang des Chloroforms in einen der bekannten Chlorkohlenstoffe bilden und dafs sie selbst die Uebergangsglieder sind.

Durch welche Reaction bilden sich nun diese gechlorten Oele? Es ist kaum möglich, dieses nachzuweisen, da die genaue Analyse derselben nicht angestellt wurde. Wir wollen nur die Bemerkung machen, dafs bei der Darstellung des Chloroforms aus gewöhnlichem Weingeist sich um so mehr von dem gechlorten Oel bildet, je weniger Kalk man der Mischung zusetzt, oder was dasselbe ist, dafs die Bildung dieser Substanz von einem Ueberschusse von Chlor abhängig ist.

Es ergiebt sich aus dem Vorhergehenden, dafs das aus Holzgeist dargestellte Chloroform zum Einathmen nicht dienen darf, weil es sich von seinem brenzlichen Oele nicht vollständig befreien läfst. Man könnte es höchstens in den Linimenten oder Lösungen brauchen, nachdem man es durch vorläufige Rectificationen über concentrirte Schwefelsäure und Chlorcalcium gereinigt hätte. Die Nothwendigkeit solcher Rectificationen würde indessen den Vortheil wieder aufheben, den man durch Anwendung von Holzgeist statt Weingeist zu erzielen hoffen könnte.

Die Gegenwart des gechlorten Oels selbst in dem mittelst Alkohol dargestellten Chloroform, wie gering auch immer seine

Menge seyn mag, hat einen sehr deutlichen Einfluſs bei dem Gebrauch dieser Substanz : ihm muſs am häufigsten die Uebelkeiten und die durch Einathmen des Chloroforms verursachten Erbrechungen zugeschrieben werden.

Es ergiebt sich hieraus, daſs es durchaus nothwendig ist, das Chloroform durch Destillation zu reinigen, um es von fremden, darin vorkommenden Substanzen zu befreien und aufserdem muſs man die Destillation ein wenig vor Beendigung der Operation unterbrechen, um nicht wieder eine Mischung herbeizuführen, welche man vermeiden wollte. Das Oel, welches es alsdann enthalten würde, besitzt im höchsten Grade die Eigenschaft Schwindel zu verursachen. Seine Wirkung auf den Organismus verdient gewiſs näher untersucht zu werden.

Zum Schlusse glauben wir eine physikalische Eigenschaft des Chloroforms anführen zu müssen, welche bis jetzt unbemerkt geblieben ist : es ist das Festwerden desselben durch freiwillige Verdampfung. Gieſst man das Chloroform auf ein doppeltes Filter von Papier, so geht ein gewisser Theil desselben wegen seiner Schwere und Flüssigkeit schnell durch das Papier durch, während ein anderer Theil rasch auf den Rändern des Papiers verdampfend eine hinreichende Kälte erzeugt, um daselbst in seideglänzenden Schuppen zu krystallisiren, welche sich einige Augenblicke erhalten. Diese Eigenschaft, durch die bloſse Wirkung seiner Verdampfung fest zu werden, wurde bis jetzt nur an der Blausäure beobachtet. Sie schien uns merkwürdig genug zu seyn, um sie mitzutheilen.

(Journ. de Pharm. et de Chim. T. XVI, p. 5.)

Ueber die Zusammensetzung der Milch in gewissen Abschnitten des Melkens und die Vortheile einer fractionirten Melkung bei der Buttergewinnung;

von *J. Reiset.*

Es ist eine allgemein anerkannte Thatsache, dafs die Milch, je nachdem sie zu Anfang oder zu Ende des Melkens gesammelt wurde, eine merkliche Verschiedenheit in ihren Eigenschaften zeigt.

Parmentier und Deyeux scheinen die erste Bemerkung hierüber gemacht zu haben; sie drücken sich in ihrem Buche, welches werthvolle Mittheilungen über die ökonomische Wichtigkeit der Milch enthält, folgendermafsen aus:

„Nach der Beobachtung, welche wir in Beziehung auf die ansehnliche Verschiedenheit des ersten und des letzten Theils der Milch derselben Melkung gemacht haben, wird man leicht das Fehlerhafte des gewöhnlichen Verfahrens, besonders in den grofsen Gemeinden, einsehen, die Milch desselben Thieres zum Gebrauch verschiedener Personen zu bestimmen.

Nehmen wir z. B. an, der Arzt habe drei Kranken Eselsmilch verordnet, und zwar 8 Unzen jeden Morgen, eine Menge, welche dieses Thier bei jeder Melkung liefern kann. Man führt die Eselin zu dem ersten Kranken und entzieht ihr die Milchmenge, deren der Kranke bedarf; man geht hierauf zu dem zweiten und endlich zu dem dritten Kranken, welchen man, wie dem ersten, das vorgeschriebene Milchquantum giebt. Man sieht in diesem Falle leicht ein, dafs die Milch des ersten Kranken wässeriger seyn wird, während der letzte, so zu sagen, nur Rahm erhält . . . .“ (Traité sur le lait, pag. 206.)

In späterer Zeit haben Quevenne und Donné, jeder selbstständig, Instrumente ersonnen, welche dazu dienen sollen,

mehr oder weniger rasch die Milchquantitäten und besonders die Menge von Rahm, welche in derselben enthalten ist, zu bestimmen. Diese Thatsache ist ihrer Aufmerksamkeit nicht entgangen.

In seiner Abhandlung über die chemische Zusammensetzung der Eselsmilch (Annal. de Chim. et de Phys. 2e sér. T. LXII, p. 437) hat Péligot zuerst eine Analyse mit Zahlenresultaten gegeben. Die Milch derselben Melkung, nach neunstündigem Stehen, wurde in drei getrennten Theilen aufgefangen. Die Analyse der drei Theile gab :

Butter	0,96	1,02	1,52
Milchzucker	6,50	6,48	6,45
Käsestoff	1,76	1,95	2,95
Feste Theile	9,22	9,45	10,92
Wasser	90,78	90,55	89,08
	100,00	100,00	100,00.

Ich habe die Analysen vermehrt, um zu einer vollständigeren Kenntnifs einer so merkwürdigen physiologischen Erscheinung zu gelangen.

Die Versuche wurden mit der Milch von zwei Kühen angestellt, welche während des Tages auf der Weide waren und Abends in den Stall zurückkamen, ohne daselbst Futter zu erhalten.

In die Schale, worin das Abdampfen im Wasserbade vorgenommen wurde, liefs man etwa 20 Grammen Milch unmittelbar aus dem Euter gelangen; der Rückstand wurde nach vollständigem Trocknen bei 100° gewogen.

Weifse Kuh. Nro. I.

Datum des Melkens	Melkzeit	Zeit seit der letzten Melkung	Rückstand in 100Thln. der zuerst gemolkenen Milch	Rückstand in 100Thln. der zuletzt gemolkenen Milch	Mittel	Gewicht der gemolkenen Milch	Bemerkungen
1843	Uhr Min.	St. Min.					
16. Oct.	6 00 frühe	12 00	9,33	16,04	12,68	4940	
27. „	7 00 „	12 00	9,90	15,85	12,87	4840	
31. „	7 00 „	12 00	9,90	17,82	13,86	4200	
29. „	6 30 Abends	11 30	10,41	21,30	15,85	4570	
31. „	6 30 „	11 30	9,62	19,07	14,34	4100	In 24 Stunden gab die weifse Kuh im Mittel 12500 Grammen Milch, die rothe Kuh nur 10250 Grammen
28. „	6 30 „	6 00	13,30	16,30	14,80	2000	
26. „	6 30 „	6 00	12,80	16,06	14,43	2540	
25. „	12 00 Mittags	5 00	11,49	17,70	14,60	2600	
27. „	12 00 „	5 00	12,00	21,20	16,60	2695	
1. Nov.	12 00 „	5 00	13,60	18,50	16,05	2355	
30. Oct.	4 00 Abends	4 00	17,19	16,93	17,06	1320	
1. Nov.	4 00 „	4 00	15,28	14,73	15,00	1240	
30. Oct.	6 30 „	2 30	14,60	13,33	13,86	425	
1. Nov.	6 30 „	2 30	12,84	13,08	12,86	530	
1844							
20. Sept.	2 15 Mittags	1 15	13,65	13,89	13,77	650	
20. „	3 30 „	1 15	11,65	11,89	11,77	60	
20. „	5 00 Abends	1 30	10,96	„	„	20	
20. „	6 30 „	1 30	10,88	13,33	12,10	Normal	

Rothe Kuh. Nro. II.

1843	Uhr Min.						
3. Nov.	7 00 frühe	12 30	11,01	17,63	14,32	4465	Beide Kühe wurden gewöhnlich um 6 Uhr Morgens, Mittags und 6 Uhr Abends gemolken.
2. „	6 30 Abends	6 30	13,15	17,29	15,22	2210	
3. „	12 00 Mittags	5 00	14,37	18,93	16,65	2120	
3. „	6 30 Abends	5 00	13,20	17,50	15,35	2040	
3. „	1 30 Mittags	1 30	18,34	16,33	17,33	80	

			Rückstand in 100Thln. der später gemolkenen Milch	Rückstand in 100Thln. der zuletzt gemolkenen Milch	Bemerkungen
1844					
20. Sept.	12 Uhr Mittags	5 St.	10,96	13,14	19,20	Kuh Nro. I.
27. „	12 „ „	5 „	12,13	13,72	20,00	„ „ II.

Als Resultat der in vorhergehender Tabelle angeführten Thatsachen ergiebt sich, dafs die zu Ende des Melkens gesammelte Milch reicher als die erste ist. Man mufs indessen bemerken, dafs dieses nicht absolut gilt und dafs man keinen Unterschied wahrnimmt, aufser wenn die Milch länger als 4 Stunden in ihrem natürlichen Behälter verweilt hat. Wenn man von zwei zu zwei Stunden melkt, oder noch öfter, so ist die Zusammensetzung der Milch merklich dieselbe, während des ganzen Ausgebens. Indessen ist dieses wiederholte Melken nicht normal und die Kuh unterwirft sich nur mit vielem Widerstreben; es kommt selbst vor, dafs sie einen Widerstand entgegensetzt, den man nicht überwinden kann.

Scheinen diese Thatsachen nicht zu zeigen, dafs das Fett, welches die Ursache aller dieser Verschiedenheiten ist, wie man später sehen wird, sich in dem Euter der Kuh wie in einem unthätigen Gefäfs ansammelt? Was diese Ansicht unterstützt, ist, dafs die in der letzten Portion der Milch angehäufte Buttermenge um so gröfser ist, je länger die Dauer der Ansammlung betrug.

Analysirt man die selbst in der Mitte des Melkens erhaltene Milch, so nähert sie sich gewöhnlich in ihrer Zusammensetzung mehr der anfangs gewonnenen Milch. Endlich ist noch der Unterschied bemerkenswerth, was sich indessen leicht vorhersehen liefs, welchen man an der Milch der Kühe beobachtet, je nachdem sie mitten im Weiden waren oder in der Nacht ohne Futter im Stalle standen. In dem ersten Falle ist der Einflufs der Nahrung so unmittelbar, dafs man eine merklich reichere Milch erhält, als im zweiten Falle. Es findet demnach ein Verlust statt, wenn man das Melken von der Zeit der Fütterung entfernt.

Die Behandlung des Rückstandes mit Aether zeigt, dafs diese beträchtlichen Schwankungen einzig und allein auf Rechnung der fetten Substanz kommen. Der in Aether unlösliche

Theil wechselt kaum; und bestimmt man den Stickstoff- und Aschengehalt dieser Rückstände von so verschiedenem Ursprung, so findet man fast constante Zahlen. Der Versuch bestätigt somit die von Donné angeführte Beobachtung. (In dessen Cours de Microscopie 1844, p. 394.) „Der in der Form von Kügelchen suspendirte fette Theil der Butter verursacht allein die Schwankungen in dem specifischen Gewicht der Milch, und hat man diese durch das Filter getrennt, so findet man keine merkliche Verschiedenheit in der Dichtigkeit der filtrirten Milch, wie grofs auch immer der Unterschied derselben vor der Filtration gewesen sein mag."

Trockner Rückstand in 100 Milch	In Aether löslicher Theil	In Aether unlöslicher Theil	Stickstoff in 100Thln. des mit Aether behandelten Rückstandes	Salze in 100 Thln. desselben Rückstandes	Bemerkungen.
9,9	1,8	8,1	„	„	Kuh. Nro. I.
15,85	6,6	9,25	„	„	„
9,90	0,8	9,1	„	„	„
17,82	9,60	8,22	„	„	„
10,41	1,07	9,34	6,36	0,71	„
21,30	13,20	8,10	6,28	0,80	„
12,00	3,30	8,70	5,88	0,75	„
21,20	13,10	8,10	6,09	0,84	„
13,60	5,23	8,37	„	„	„
18,50	10,70	7,80	„	„	„
17,19	9,70	7,49	„	„	„
16,93	8,60	8,33	6,69	1,11	„
11,01	2,20	8,81	5,32	„	„
17,63	9,70	7,93	6,26	0,74	„
13,20	4,40	8,80	6,42	0,63	„
17,50	9,10	8,40	5,70	0,70	„
13,15	4,30	8,85	5,96	„	„
17,29	8,80	8,49	„	„	„
14,60	7,20	7,40	„	„	„
13,33	7,10	6,23	„	„	„
15,28	4,90	10,38	„	„	„
14,73	5,10	9,63	„	„	„
12,84	4,90	7,94	„	„	„
13,08	4,30	8,78	„	„	„
9,62	1,22	8,40	6,34	0,75	Kuh. Nro. II.
19,07	11,20	7,87	6,11	0,74	„
14,37	5,90	8,47	5,92	0,77	„
18,93	10,50	8,43	6,00	0,77	„

*) Die analysirten Rückstände sind die in Tafel I. angeführten.

Trockner Rückstand in 100 Milch	Angaben des Lactoscops	Bemerkungen
10,52	109	
10,96	36	
11,65	38	
11,89	40	
13,14	21	
13,65	23	
13,89	19	* Die 5 letzten Zahlen rühren von
14,26	25	einem anderen Beobachter her.
16,66	11	
17,17	15	
19,20	10	
10,88*	94	
10,96	56	
12,13	25	
13,72	20	
20,00	10	

Vortheile einer fractionirten Melkung bei der Buttergewinnung.

Die Abscheidung des Fetts der Milch in dem Euter der Kuh ist eine Thatsache, welche die Landwirthschaft zu ihrem Vortheil benutzen mufs. Sie führt darauf die zuletzt gemolkene Milch zur Darstellung der Butter zu benutzen.

Die folgenden Versuche zeigen, dafs nach diesem Verfahren man die doppelte Menge von Butter aus derselben Milchmenge erhalten kann. Diese Methode wäre daher in gröfseren Oekonomien nicht zu verachten, in welchen man auf eine möglichst grofse Ausbeute an Milch und Butter Rücksicht nähme.

Weifse Kuh. Nro. I.

1) Vom 21. bis 28. August 1843 (inclusive) lieferte diese Kuh 106056 Grammen Milch, woraus 4850 Grammen gewaschener und nicht geschmolzener Butter gewonnen wurden, mithin 4,57 Butter auf 100 Milch.

2) 62415 Grm. Milch vom 6. bis 10. September (inclusive) gaben 2870 Butter, mithin 4,5 Butter auf 100 Milch.

Verwendet man somit die ganze Milch der Kuh auf die Gewinnung der Butter, so erhält man daraus 4,5 pC.

3) Gewicht der vom 27. September bis zum 3. October gesammelten Milch . . . . . 79025 Grm.

Letzter, bei Seite gesetzter Theil der verschiedenen Melkungen . . . . . 18765 „

Gewonnene Butter . . . . . 1245 „

Oder 6,63 auf 100 Thle. der angewandten Milch.

4) Gewicht der vom 4. bis 7. October (inclus.) gesammelten Milch . . . . . 42835 „

Letzter Theil der verschiedenen Melkungen . 8565 „

Gewonnene Butter . . . . . 721 „

Oder 7,53 auf 100 Thle. der angewandten Milch.

5) Gewicht der vom 8. bis 15. October (inclus.) gesammelten Milch . . . . . 85850 „

Letzter Theil der verschiedenen Melkungen . 12495 „

Gewonnene Butter . . . . . 1050 „

Mithin 8,4 Butter auf 100 Thle. der angewandten Milch.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXV, p. 82).

Ueber die von Du Bois Reymond entdeckte electromotorische Kraft der Muskeln.

Während eines kurzen Aufenthalts in Giefsen hatte Herr Du Bois Reymond die Gefälligkeit, einige Versuche über die von ihm entdeckte Strom erregende Kraft der gespannten Muskeln auszuführen. Das zur Verfügung stehende Instrument von Kleiner besitzt zwar, wie schon früher (diese Annal. Bd. LXX, S. 366) erwähnt wurde, eine für die hier in Rede stehenden Versuche nur geringe Empfindlichkeit. Da jedoch Herr Du Bois Reymond bei seiner ungemein grofsen Uebung in der Behandlung des Galvanometers mit astatischer Doppelnadel alle die fremd-

artigen Einflüsse zu beseitigen wufste, welche früher dem sicheren Gelingen des Versuchs im Wege standen, so zeigten nunmehr die unter dem Einflusse der Muskelanstrengungen auch nur einer Person bewirkten Ablenkungen der Nadel, wenn sie auch nie mehr als 2° betrugen, doch stets entschieden diejenige Richtung, welche Du Bois Reymond vorhergesagt hatte.

Eine unerläfsliche Bedingung für das Gelingen des Versuchs ist, dafs die Finger vor dem Eintauchen mit Seifenwasser gewaschen werden. Die geringste Verletzung des einen oder des andern der eingetauchten Finger veranlafst, auch wenn keine Muskelanstrengung stattfindet, die Entstehung eines mehr oder weniger starken Stroms, in der Richtung vom unverletzten Finger durch den Körper zum verletzten.

Die Platinstreifen, welche Du Bois Reymond wählte und aus derselben Platte herausschnitt, hatten jeder 8 Centim. Länge und 5 Centim. Breite. Sie waren, um die Gleichartigkeit um so sicherer zu erzielen und zu erhalten, soweit sie in die concentrirte Salzlösung eintauchten, in Fliefspapier ganz eingehüllt. Aufserhalb der Flüssigkeit war das Papier mit dicklichem Schellackfirnifs angeheftet. Der übrige freie Theil der Platinstreifen war, um jede direkte Berührung mit dem Salzwasser zu verhüten, mit Schellackfirnifs überzogen. Um die Muskelanstrengung des einen Armes mit möglichster Ausschliefsung derjenigen des andern zu erleichtern, ruhten die Hände, während je ein Finger in die Flüssigkeit tauchte, auf einem festgeklemmten Brette, und zwar ohne gleichzeitig mit den Glasgefäfsen in Berührung zu kommen.

Von dem Gelingen der Versuche haben sich gleichzeitig mit dem Unterzeichneten die Herren Professoren Bischoff und Vogel von hier, Ludwig von Marburg und Hofmann von London überzeugt.

Giefsen, am 18. Sept. 1849. *Buff.*

Ausgegeben den 3. November 1849.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXI. Bandes drittes Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der Alkoholate und der salpetersauren Magnesia;

von *A. Chodnew*,
Prof. zu Charkow.

Im Jahre 1827 machte Th. Graham die Chemiker mit einer merkwürdigen Gruppe von Verbindungen bekannt, die er, der Analogie nach mit den Hydraten, Alkoholate benannte *). Nach diesem Gelehrten nämlich, sollte absoluter Weingeist die Fähigkeit besitzen, mit einigen wasserfreien Salzen Verbindungen zu bilden, in denen Alkohol die Rolle des Krystallwassers spiele.

Man konnte damals schon aus der erwähnten Abhandlung von Graham schliefsen, dafs die Zusammensetzung der Alkoholate von ihm nicht genau bestimmt worden ist. Niemand hatte aber bis zur letzten Zeit diesem nicht ganz genau untersuchten und sehr interessanten Gegenstande seine Aufmerksamkeit geschenkt, um die schöne Entdeckung von Graham zu vervollständigen, und da man die Verbindungen, die Kuhlmann bei seiner Untersuchung „über die Einwirkung der sauren Chlormetalle auf den wasserfreien Weingeist“ **) erhalten hatte,

*) Deutsche Uebersetzung von Schweigger, in Schweigger's Jahrbuch der Chem. und Phys. LV, 180.

**) Diese Annalen XXXIII, 101.

gewöhnlich nicht zur Klasse der Alkoholate rechnet, so blieben dieselben ebenso gut, wie ganz vergessen.

Im vorigen Jahre hat Einbrodt von Neuem die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Alkoholate gerichtet: derselbe verwirft aber die Existenz des Alkoholats der salpetersauren Magnesia; bezweifelt überhaupt die Möglichkeit von Alkoholaten und betrachtet dieselben als blofse Gemenge *). In letzter Zeit mufste ich alles, was über den Alkohol bis jetzt geschrieben wurde, überlesen; und als die letztgenannte Arbeit in meine Hände kam, so sah ich beim aufmerksamen Lesen ein, dafs die Folgerungen von Einbrodt unrichtig waren und dafs die ganze Abhandlung von ihm, worin er auch die alten, längst bekannten Eigenschaften von salpetersaurer Magnesia verwirft, durch einige ungenaue Beobachtungen entstanden ist.

Um hierüber Aufschlufs zu erhalten und hauptsächlich, um die Existenz von Alkoholaten, als Verbindungen von bestimmter und einfacher Zusammensetzung zu beweisen, habe ich eine Arbeit unternommen, durch welche ich befriedigende Resultate erhalten habe. Ich fange mit der salpetersauren Magnesia an.

Die Haupteigenschaften dieses Salzes wurden zuerst von Bergmann studirt und in seinem Opuscul beschrieben. Die Zusammensetzung desselben war aber, obgleich dieselbe von Vielen: Bergmann selbst, Kirwan, Richter u. s. w. bestimmt wurde, bis zum Jahre 1838 nicht genau bekannt. Zu dieser Zeit zeigte Graham **), dafs die krystallisirte salpetersaure Magnesia 6 Atome Wasser enthalte, wovon fünf oder auch alle sechs, je nach der angewandten Temperatur, verjagt werden können.

Ganz neulich, wie erwähnt, hat Einbrodt denselben Gegenstand berührt und dabei die früheren Angaben über die

*) Diese Annalen LXV, 115.

**) Ebendaselbst XXIX, 18.

Zerfliefsbarkeit und die Krystallform, ebenso wie die Angaben über die Existenz von einfachgewässertem und von wasserfreiem Salze in Zweifel gesetzt.

Ich habe mich aber überzeugt, dafs die alten Angaben ganz richtig und die neuesten dagegen ungenau sind. Dasselbe will ich mit folgenden genauen Versuchen beweisen.

Salpetersaure Talkerde wurde durch Auflösen der Magnesia alba in Salpetersäure bereitet und die erhaltene Lösung im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz abgedampft. Beim Erkalten verwandelte sich die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse; dieselbe wurde zwischen Filtrirpapier ausgepreſst, ein Theil davon in einer kleinen Menge von Wasser aufgelöst und über Schwefelsäure verdunstet. Nach einigen Tagen bildeten sich in der Flüssigkeit schöne, wasserhelle Krystalle. Dieselben waren so gut, regelmäfsig und deutlich ausgebildet, dafs man ihre *Krystallform* auf der Stelle mit unbewaffnetem Auge unterscheiden konnte : sie bildeten *rhombische Prismen des ein und einaxigen Krystallisationssystems.* Die meisten Krystalle waren *vertikale Prismen;* man konnte aber dazwischen auch *horizontale Prismen, Querflächen* (selten) und *Zwillinge von Längsflächen mit einspringendem Winkel* (sehr selten) finden.

Wenn man eine sehr flache Schale zum Verdunsten der Salzlösung über Schwefelsäure nimmt, so werden die meisten Krystalle zu horizontalen, sehr langen, nicht ganz ausgebildeten Prismen. Die bedeutende Gröfse und Deutlichkeit der vertikalen Prismen erlaubten mir leicht die Gröfse ihrer Winkel zu messen : der stumpfe Winkel mafs beinahe 122° 30′ und der spitze W. 57° 30′. Ich habe auf verschiedene Weise regelmäfsige Krystalle zu erhalten gesucht : aus einer concentrirten, warmen Lösung schossen beim Erkalten dieselben ebenerwähnten Krystallformen an; eine ziemlich gesättigte kalte Lösung, der Sonnenhitze ausgesetzt, gab nach ein paar Stunden auch sehr deutliche rhombische Säulen. Und ich kann kaum begreifen, auf welche

Weise Einbrodt die längst bekannte Krystallform von salpetersaurer Magnesia verwerfen und demselben Salze die Krystallform von *sehr langen Parallelepipeda mit genau quadratischer Basis* zuschreiben konnte. Ich konnte auf keine Art die letztgenannten Krystallformen erhalten.

Wahrlich, wenn wir uns an die Arbeit von Einbrodt wenden, so finden wir dort kein Bestreben möglichst grofse und deutliche Krystalle zu erhalten. Derselbe hat seine Krystalle unter dem Mikroskop beobachtet; sie waren also sehr klein und gewifs undeutlich: denn Einbrodt selbst sagt, dafs die von ihm untersuchten Krystalle *abgepreſst* (wahrscheinlich zwischen Filtrirpapier, und folglich theilweise zerdrückt) *wurden und stellenweise noch feucht waren.* Aber um eine Krystallform zu bestimmen, mufs man immer, wenn es möglich ist, grofse und gut ausgebildete Krystalle darzustellen suchen, und nur in solchen Fällen zum Mikroskope seine Zuflucht nehmen, wenn man nur eine kleine Menge von Substanz zu seiner Disposition haben kann, oder wenn ziemlich grofse Krystallformen undarstellbar sind, was alles zu unserem Salze nicht pafst.

Die krystallinische salpetersaure Magnesia wird vollständig durch Auspressen zwischen Filtrirpapier getrocknet; wenn das Wetter klar ist, so kann man auch die Krystalle durch die Sonnenhitze ganz von mechanischem Wasser befreien. Das krystallinische Salz ist *eine sehr zerfliefsliche Verbindung.* Von jener Eigenschaft konnte ich mich auf verschiedene Weise und bei mannigfaltigen Umständen überzeugen.

Den 26. April, bei klarem Wetter, nahm ich eine ziemlich grofse Quantität von durch Auspressen zwischen Filtrirpapier gewonnenem und durch die Sonnenhitze getrocknetem Salze und stellte dasselbe im Schatten in einer Porcellanschale auf. Das Salz wurde nach einigen Stunden feucht; man konnte auch hin und wieder am Rande der Schale wasserhelle Tropfen bemerken. Ich habe einige Krystalle von der Schale weggenom-

men und auf ein Fensterglas gelegt: sie verwandelten sich bald in eine Flüssigkeit. Am Abend desselben Tages wurde der Himmel mit Wolken bedeckt und es hat geregnet. Am anderen Tage, bei klarem und trockenem Wetter, zerfloſs aber das krystallinische Salz auch recht bald. Wenn man zerflossene Krystalle der Sonnenhitze in einer Schale ausstellt, so werden dieselben nach ein paar Stunden wieder fest.

Während meiner Arbeit habe ich hundert Mal und oft ganz regelmäſsige, groſse Krystalle genommen, um mich von der Zerfliefslichkeit des Salzes zu überzeugen; der Erfolg blieb immer derselbe: daſs die salpetersaure Magnesia sehr zerfliefslich ist. Und es versteht sich von selbst, daſs das Zerfliefsen des Salzes, ebenso wie das Zerfliefsen jeder anderen zerfliefslichen Verbindung, bei feuchtem Wetter schneller, als bei trockenem von Statten ging.

Was die Löslichkeit des krystallinischen Salzes in Wasser betrifft, so habe ich frühere Angaben darüber ganz richtig gefunden; ich konnte aber nicht die Angabe von Graham von der Schwerlichkeit und die von Ure von der Unlöslichkeit des Salzes in Alkohol bestätigen: das krystallisirte, zwischen Filtrirpapier abgepreſste Salz löste sich in ziemlich groſser Quantität, besonders beim Erwärmen, in Alkohol von 0,795 spec. Gew. bei 20° C. auf.

Die Zusammensetzung der salpetersauren Magnesia, als $MgO, NO_5 + 6\ HO$, wurde von mir bestätigt.

4,16 Grm. krystallisirten, zwischen Filtrirpapier getrockneten Salzes wurden in einem bedeckten Platintiegel zuerst sehr langsam und schwach, zuletzt aber stark, bis zum Rothglühen erhitzt. Es blieben 0,666 Grm. oder 16,00 pC. Magnesia zurück. 2,645 Grm. krystallinisches Salz gaben 1,24 Grm. schwefelsaurer Magnesia, was 15,95 pC. Magnesia entspricht.

Um die Menge von Salpetersäure zu bestimmen, wurden 3,8 Grm. Salz mit Schwefelsäure in einem gläsernen Retört-

chen bis zur Trockne destillirt, das erhaltene Destillat mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, filtrirt und die Baryterde durch Schwefelsäure gefällt. Die geglühte schwefelsaure Baryterde machte 3,396 Grm. aus, was 41,49 pC. Salpetersäure entspricht.

Die eben gefundenen Zahlen sind genau genug, um die längst bekannte, aber nicht streng bewiesene Formel *) von krystallinischer salpetersaurer Talkerde zu bestätigen :

	gefunden		berechnet
Magnesia	16,00	15,95	16,06
Salpetersäure	41,49	„	41,97
Wasser	42,54	„	41,97.

Bei 100° C. schmilzt das krystallinische Salz und fängt an sein Krystallwasser zu verlieren. Um das Verhalten der krystallisirten salpetersauren Magnesia bei höherer Temperatur gründlich kennen zu lernen, habe ich einige sehr lange dauernde, aber ganz entscheidende Versuche ausgeführt.

3,703 Grm. krystallisirten Salzes wurden in einem Platintiegel im Luftbade auf 110—115° C. erhitzt; nach 6 Stunden betrug der Verlust 0,773 Grm. oder 20,87 pC., was 3 Atom Wasser entspricht; das vierte Atom ging erst nach 9½stündiger, weiterer Erhitzung bei 115—120° fort, d. h., das Salz verlor in 9½ Stunden noch 0,264 Grm., oder ein Atom Wasser ungefähr; um nun das fünfte Atom auszutreiben, mufste ich das zurückgebliebene Salz 59 Stunden bei 120—155° erhitzen. Ich brauchte also im ganzen 74½ Stunde, um fünf At. Wasser aus der krystallisirten salpetersauren Magnesia bei 110—155° zu verjagen, oder mit anderen Worten, um *das einfach gewässerte Salz* zu erhalten. Wenn man das Erhitzen bei derselben Temperarur fortsetzt, so verliert das zurückgebliebene

*) Graham bestimmte nur den Magnesiagehalt : derselbe mufste aber, um die chemische Formel festzustellen, auch den Gehalt an Säure oder den an Wasser bestimmen.

Salz nichts mehr; selbst bei 210°, 5 Stunden erhitzt, verlor dasselbe blofs 0,22 pC. Die ausgetriebenen fünf Atome Wasser können unmöglich mit gleicher Kraft im Salze verbunden seyn: diefs folgt von selbst aus der Verschiedenheit der Zeit, die zur Entfernung der drei ersten, des vierten und des fünften Atoms Wasser gebraucht wurde. Dasselbe kann man noch viel deutlicher aus folgender Tabelle ersehen:

Anzahl der Stunden	Temperatur	Verlust für 3,703 Grm.	und für 100
4½	110—115° C.	0,672	18,14
1½	110—115°	0,773	20,87
2	115—120°	0,940	25,76
4	115—120°	0,994	26,84
3½	120°	1,037	28,00
2	115—120°	1,073	28,97
7	120—125°	1,115	30,11
8	120—125°	1,143	30,89
8	120—125°	1,150	31,05
8	140—150°	1,196	32,30
8	140—150°	1,238	33,43
8	140—150°	1,263	34,10
4	145—150°	1,286	34,72
6	150—155°	1,300	35,10
5	210°	1,308	35,32.

Der vorletzte Verlust 35,10 entsprichf 5 At. Wasser (nach der Formel 5 Aq. = 34,96 pC.). Wenn man krystallinische salpetersaure Talkerde auf eine bedeutend höhere Temperatur, als die vorhergehende, erhitzt, so gehen fünf Atome Wasser in einer viel kürzeren Zeit fort: diefs ist leicht aus folgenden Versuchen zu ersehen:

Anzahl der Stunden	Temperatur	Verlust für 3,924 Grm.	und für 100
3½	140° C.	0,545	13,88
1½	200°	0,951	24,23
3½	235°	1,330	33,89
1½	235—245°	1,380	35,16.

Der letzte Verlust macht wieder 5 At. Wasser aus.

Wenn man das zurückgebliebene Salz länger erhitzt, so fängt mit dem sechsten Atom Wasser ein wenig Salpetersäure zu entweichen an, welche sich in salpetrige Säure und Sauerstoff zersetzt.

Die Resultate des fortgesetzten Erhitzens sind :

nach	2	Stunden	bei	235—245° C.	Verlust	1,422	Grm.	36,23 pC.
„	6	„	„	235—245°	„	1,472	„	37,53 „
„	2	„	„	245—250°	„	1,500	„	38,22 „
„	3	„	„	250—255°	„	1,705	„	43,45 „

Der zuletzt erhaltene Verlust macht 1,48 pC. mehr aus, als sechs Atomen Wasser entsprechen sollte. Dieser Ueberschufs mag von der entwichenen Säure abhängen.

Aus den vorhergehenden Versuchen folgt : dafs *die einfach gewässerte salpetersaure Magnesia dargestellt werden kann*, was übrigens schon längst von Graham bewiesen worden ist *). Derselbe fand nämlich, dafs 19,4 Gran krystallisirten Salzes durch Erhitzen im Sandbade 6,60 Gran verloren haben, was 35,10 pC. oder 5 At. Wasser ausmacht.

Einbrodt verwirft die einfach gewässerte salpetersaure Magnesia, obgleich ihm die ebengenannte Arbeit Graham's bekannt ist. Er will in der Uebersetzung von Graham's Abhandlung **) einen Druckfehler in der Wasserangabe finden. Eine solche Meinung aber ist ganz unrichtig. Der Versuch, von welchem Einbrodt in seiner Abhandlung spricht, um die Ungenauigkeit der Wasserbestimmung von Graham zu zeigen, pafst gar nicht dazu : denn dieser Versuch wurde von Graham zur Bestimmung der Magnesia und nicht zur Bestimmung des Wassers ausgeführt. Die Zahlen 6,17 und 6, welche sich in seiner Abhandlung S. 18 finden, sollen gewifs alle beide die

*) Diese Annalen Bd. XXIX, S. 17—18.

**) Diese Annal. Bd. XXIX, 18.

Atomenzahl von Wasser ausdrücken : und wirklich, die erstere davon 6,17, wie ich mich durch die Rechnung überzeugte, entspricht genau, in Atomenzahlen berechnet, der gefundenen Quantität Magnesia und drückt folglich annäherungsweise die Atomenzahl von Krystallwasser in salpetersaurer Talkerde aus. Wenn man sich die Mühe giebt Graham's Abhandlung ein wenig weiter zu lesen, so findet man dort auf derselben Seite, blofs einige Zeilen niedriger, den Versuch, den ich schon oben angeführt habe und der die Existenz von einfach gewässertem Salze am genauesten beweist.

Einen anderen Beweis gegen die Existenz von einfach gewässertem Salze führt Einbrodt aus seiner eigenen Arbeit an : er fand nämlich, dafs 11,1624 Grm. krystallinischen Salzes beim Erhitzen in einem Retörtchen, bis rothe Dämpfe sichtbar wurden, blofs 3,81 Grm. verloren haben, während die von ihm genommene Quantität Salzes 3,904 verlieren müfste, wenn das entwichene Wasser fünf Atomen entsprechen sollte. Ich mufs aber dabei folgende Bemerkung machen : wenn man die Quantität von Wasser direct und genau bestimmen will, so darf man nie dazu ein Retörtchen nehmen, am wenigsten aber in dem Falle, wenn man befürchten mufs, das Retörtchen allzu stark zu erhitzen, um nicht alles Flüchtige daraus zu verjagen und wenn man dabei noch eine Vorlage, wie Einbrodt es that, braucht. Denn es bleiben immer im Retörtchen selbst, ebenso wie auch in seinem Halse Wasserdämpfe und kleine Wassertröpfchen, welche sich an den Wänden des Retörtchens sammeln, zum Theil zurückfliefsen und das Gewicht der zurückgebliebenen Substanz vermehren. Aus diesen Gründen bekam Einbrodt einen Verlust, der weniger, als fünf Atome Wasser ausmachte.

Das auf die oben beschriebene Weise erhaltene einfach gewässerte Salz stellt eine geschmolzene, durchsichtige, nach dem Erkalten glasartige Masse dar, welche sich in Wasser und

in Alkohol leicht und vollkommen auflöst. Wenn man das einfach gewässerte Salz in einem Platintiegel durch die Hitze einer Spirituslampe darzustellen versucht, so trifft man schwer den Punkt, wo das krystallinische Salz blofs seine 5 Aq. verliert : es geht immer damit ein wenig Salpetersäure fort, was freilich nur von der Ungleichheit der Erwärmung in allen Punkten des Tiegels abhängig ist und was die falsche Meinung, dafs etwas Salpetersäure früher fortgehe, als fünf Atome Wasser verjagt werden, erklärt.

Gehen wir jetzt *zur wasserfreien salpetersauren Magnesia* über. Die Existenz dieses Salzes wurde von Graham angenommen; derselbe sagt nämlich in seiner Abhandlung „über Bildung von Alkoholaten“ (Schweigger's Annalen LV, 195) folgendes : „es hat Schwierigkeiten, die salpetersaure Magnesia vollkommen zu entwässern, ohne zugleich eine gewisse Menge Säure auszutreiben und das Salz theilweise zu zersetzen“. — „Indessen ist eine theilweise Zersetzung dieses Salzes von keinem erheblichen Einflufs auf den Erfolg des Versuchs, da der Alkohol nur den unzersetzten Theil des Salzes auflöst“. Graham hat aber keinen Beweis geliefert, dafs das nach dem Erhitzen des sechsfach gewässerten Salzes Zurückgebliebene wirklich aus wasserfreiem Salze und Magnesia bestehe.

Einbrodt verwirft wasserfreie salpetersaure Magnesia, ohne einen einzigen Versuch darüber anzustellen : derselbe sagt (indem er sich wahrscheinlich auf die theilweise Zersetzung des Salzes bei einer hohen Temperatur gründet), dafs das wasserfreie Salz nicht erhalten werden könne *). Es ist freilich wahr, wie ich es auch oben gezeigt habe, dafs schon bei 235—245° C. ein wenig Salpetersäure sich zu zersetzen anfängt. Diefs beweist aber noch nicht, dafs das sechste Atom Wasser nicht früher verjagt werden kann, bevor die ganze Menge der Sal-

*) Diese Annalen LXV, 116.

petersäure zersetzt ist. Wir könnten also mit Graham annehmen, dafs die beim Erhitzen des sechsfach gewässerten Salzes zurückgebliebene Substanz eine Mischung von wasserfreiem Salze und Magnesia sey. Eine blofse Annahme aber, wenn sie auch ganz richtig zu seyn scheint, darf nie ohne directen Beweis in der Wissenschaft bleiben : aus diesem Grunde habe ich einige Versuche angestellt, um die Existenz von wasserfreiem Salz ganz entscheidend zu bestätigen, oder um dieselbe, als unrichtig, zu verwerfen.

Das sechsfach gewässerte Salz wurde in einer Porcellanschale zuerst schwach erwärmt; mit dem fortgehenden Verjagen des Wassers mufs man aber die Flamme der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge stärker und stärker machen, so dafs die Temperatur zuletzt sehr hoch seyn mufs *). Um einen grofsen Verlust an Säure zu vermeiden, mufs die Flüssigkeit gegen das Ende der Operation beständig mit einem Glasstabe umgerührt werden; dabei verwandelt sich die flüssige Masse nach und nach in eine feste, weifse Substanz, welche nur bei einer viel stärkeren Erhitzung schmilzt, wobei auch viel Säure frei zu werden anfängt. Das Festwerden der ganzen Masse ist das sicherste Zeichen, dafs alles Wasser fortgejagt ist. Man läfst nachher die Schale ein wenig kalt werden und legt das zurückgebliebene, noch ziemlich warme Salz in eine Glasflasche mit einem gut eingeschliffenen Pfropfen.

Ich unterwarf die auf die eben beschriebene Weise erhaltene Verbindung einer Analyse : 3,598 Grm. davon liefsen, in einem Platintiegel geglüht, 1,03 Grm. oder 28,90 pC. Mag-

*) Ich konnte die Temperatur nicht genau bestimmen, man findet aber leicht durch die Uebung den Punkt, wobei man die Flamme nicht mehr vergröfsern darf. Freilich wissen wir schon, dafs das sechste Atom Wasser bei 210° C. zu entweichen anfängt : in vorliegendem Falle aber mufs man eine viel höhere Temperatur haben, um die Entwässerung des Salzes zu beschleunigen.

nesia zurück, was 1,23 pC. mehr ausmacht, als der Formel MgO, NO_5 entspricht.

5,09 Grm. desselben Salzes wurden in Wasser aufgelöst : alles löste sich dabei nicht auf, das Unlösliche wog, nach dem Trocknen im Sandbade, 0,25 Grm. oder 4,91 pC. Zuerst glaubte ich, dafs diese unlösliche Substanz Talkerde wäre : ich bemerkte aber, dafs dieselbe beim Glühen salpetrige Säure abgab.

Die letzgenannte Bemerkung führte mich zu der Idee, dafs vielleicht eine basisch salpetersaure Magnesia existiren könnte. Zur Entscheidung dieser Frage, habe ich eine genügende Quantität von der eben erwähnten unlöslichen Verbindung dargestellt : dieselbe war weifs, pulverförmig, unlöslich in Wasser, in Alkohol und in Alkalien, löslich in Säuren, beim starken Erhitzen gab sie salpetrige Säure und Sauerstoff, aber kein Wasser.

0,602 Grm. davon (die Verbindung wurde zuerst im Sandbade getrocknet) liefsen nach dem Glühen 0,322 Grm. oder 53,48 pC. Magnesia zurück; folglich betrug die fortgejagte Salpetersäure 46,52 pC. Diese Zahlen entsprechen sehr genau der Formel : $3\,MgO + NO_5$.

	gefunden	berechnet
Magnesia	53,48	53,45
Salpetersäure	46,52	46,55.

Damit wurde die oben besprochene Vermuthung von der Existenz *einer basischen salpetersauren Magnesia* gerechtfertigt.

Aus den vorhergehenden Thatsachen kann man jetzt die Frage über die Existenz des wasserfreien Salzes ganz leicht entscheiden: Wir haben gesehen, dafs die durch ziemlich starkes Erhitzen sechsfach gewässerten Salzes erhaltene Mischung 4,91 pC. dreibasischer salpetersaurer Magnesia enthält; die übrigen 95,09 pC. können nur aus wasserfreiem Salze bestehen : denn 4,91 drei-

basischen Salzes enthalten 2,60 Magnesia und 95,09 wasserfreien Salzes sollen, der Rechnung nach, 26,31 Magnesia geben, im Ganzen soll also die Mischung von beiden Salzen 28,91 pC. Magnesia enthalten, was genau der oben gefundenen Quantität Magnesia entspricht. Folglich ist die Existenz von wasserfreier salpetersaurer Magnesia hinreichend bewiesen; obgleich dieselbe in freiem Zustande, ohne Beimischung von dreibasischem Salze, nicht dargestellt werden konnte.

Das wasserfreie Salz löst sich in Wasser leicht auf, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, löst sich vollkommen und mit bedeutender Wärmeentwicklung in Alkohol auf. Nach dem Auflösen des wasserfreien Salzes in Wasser und nach dem Abdampfen bekommt man ein krystallinisches Salz, welches Krystallform, Zusammensetzung *) und überhaupt alle Eigenschaften von gewöhnlichem sechsfach gewässertem Salze besitzt.

Wenn man krystallisirte salpetersaure Talkerde über concentrirter Schwefelsäure sehr lange Zeit stehen läfst, so bekommt man zuletzt *zweifach gewässertes Salz*, wovon ich mich durch folgende Versuche überzeugt habe. 4,87 Grm. krystallisirtes Salz wurden in einer Porcellanschale über Schwefelsäure stehen gelassen; nach ein Paar Tagen wurde das Salz undurchsichtig, fing an sich in Pulver zu verwandeln; nach 11 Tagen betrug der Verlust 13,55 pC., nach 18 Tagen 19,57 pC., nach 21 Tagen 23,03 pC., nach 29 Tagen 27,82 pC., nach 33 Tagen 28,25 pC., nach 37 Tagen wieder 28,25 pC. und nach 40 Tagen noch ein Mal 28,25 pC.; also hat das Salz in den letzten 7 Tagen nichts verloren, gewifs aus dem Grunde, weil dasselbe kein Wasser mehr über Schwefelsäure verlieren konnte.

Der ganze Verlust, von 28,25 pC., entspricht ziemlich genau 4 At. Wasser : nach der Formel sollte das Salz 27,97

*) 2,317 Grm. krystallisirtes Salz liefsen nach dem Glühen 0,37 Grm. oder 15,96 pC. Magnesia zurück.

Wasser verlieren, aber der kleine Ueberschufs von 0,28 pC. mag nur von dem mechanisch beigemischten Wasser abhängig gewesen seyn und das zurückgebliebene Salz mufs durch die Formel $MgO\ NO_5 + 2\ HO$ ausgedrückt werden.

Das zweifach gewässerte Salz stellt ein weifses, grobes Pulver dar, zieht schnell Wasser aus der Luft an, löst sich in Wasser und in Alkohol auf; beim Erhitzen schmilzt es zu wasserheller Flüssigkeit.

Bei meiner Untersuchung der salpetersauren Magnesia habe ich auch *das sogenannte salpetersaure Bittererde-Ammoniak* untersucht; und ich habe dabei einige Resultate erhalten, die mir genug Werth zu haben scheinen, um dieselben dem gelehrten Publicum vorzulegen.

Fourcroy beschrieb im Jahre 1790 *) unter dem Namen „Nitrate ammoniaco-magnésien" eine Verbindung, die er durch Zersetzung der einen Hälfte der salpetersauren Magnesia durch Ammoniak, oder des salpetersauren Ammoniaks durch Magnesia, oder noch durch das Zusammenmischen der beiden letztgenannten Salze erhalten hatte.

Graham konnte aber durch die letztere Methode die Doppelsalze von salpetersaurer Magnesia mit anderen salpetersauren Basen nicht darstellen **) : aus der Lösung schofs jedes der zusammengemischten Salze für sich an. Dadurch blieb also die Existenz von salpetersaurem Bittererde-Ammoniak zweifelhaft.

Um diese interessante Frage zu entscheiden, schien mir die von Graham gewählte Methode unbrauchbar zu seyn : denn wir wissen nicht a priori, wie viel salpetersaurer Magnesia und salpetersauren Ammoniaks man zusammenmischen mufs,

---

*) Ann. de Chim. IV, 215.

**) Diese Annal. XXIX, 18.

um gerade ein Doppelsalz zu erhalten; und es kann möglich seyn, wenn auch ein Doppelsalz existire, dafs wir, wenn wir zuviel von dem einen oder von dem anderen Salze nehmen, eine Mischung von Krystallen des Doppelsalzes und des einen der einfachen Salze erhielten. Es schien mir viel zweckmäfsiger, zur Darstellung des Doppelsalzes die Eigenschaft der salpetersauren Magnesia zu benutzen, der zufolge dieselbe durch einen Ueberschufs von Ammoniak nur theilweise gefällt wird.

Ich habe eine Auflösung von salpetersaurer Talkerde durch einen grofsen Ueberschufs von kaustischem Ammoniak gefällt, die dabei erhaltene Flüssigkeit filtrirt und im Wasserbade concentrirt. Die zurückgebliebene Flüssigkeit reagirte neutral und gab nach dem Erkalten grofse, rhombische, nicht ganz ausgebildete Prismen. Dieselben wurden zwischen Filtrirpapier abgepreſst und der Analyse unterworfen. 2,227 Grm. davon liefsen nach dem Glühen 0,341 Grm. oder 15,31 pC. Magnesia zurück.

Obgleich diese Menge von Magnesia ziemlich gleich dem Magnesiagehalte in krystallinischer salpetersaurer Talkerde ist, so habe ich doch zuerst die eben erhaltene Verbindung für ein Doppelsalz angenommen; denn eine kleine Menge davon, mit kaustischem Kali erhitzt, gab Dämpfe, welche das geröthete Lackmuspapier blau färbten. Ich bekam aber durch eine quantitative Ammoniakbestimmung *) so wenig von diesem Alkali, dafs ich gleich meiner Meinung entsagen mufste. Ich erhielt nämlich dabei nur 5,06 pC. Chlorplatinsalmiak, oder 0,58 pC. Ammoniumoxyd. Ein so kleiner Ammoniakgehalt konnte nur, ohne Zweifel, von einer mechanischen Beimischung des salpetersauren Ammoniaks abhängen.

Die von den eben untersuchten Krystallen zurückgebliebene

*) Um den Ammoniakgehalt zu bestimmen, erhitzte ich das oben erhaltene Salz mit einer Mischung von Kali und Kalkhydrat in einer Glasröhre und sammelte das Ammoniakgas in Salzsäure.

Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure verdunstet : sie gab am andern Tage sehr feine, lange und biegsame Nadeln, unter denen man auch rhombische Prismen unterscheiden konnte. Die ersteren Krystalle wurden sorgfältig ausgewählt und durch Abpressen zwischen Filtrirpapier getrocknet. Dieselben besafsen alle Eigenschaften des salpetersauren Ammoniaks und liefsen nach dem Glühen 1,02 pC. Magnesia zurück, was gewifs nur von der beigemischten salpetersauren Talkerde abhängig seyn konnte.

Aus den vorhergehenden Versuchen scheint es zu folgen, dafs ein Doppelsalz von salpetersaurer Magnesia und salpetersaurem Ammoniak nicht existire. Und es ist mehr als wahrscheinlich, dafs Fourcroy ein Gemenge von beiden letztgenannten Salzen für ein Doppelsalz angenommen hat : wenigstens hat derselbe keine genaue Analyse davon geliefert; er konnte selbst in unserem Falle, dem damaligen Zustande der chemischen Analyse gemäfs, ein blofses Gemenge von einer chemischen Verbindung schwierig unterscheiden.

Ich gehe jetzt zu den *Alkoholaten* über.

Wie erwähnt, hat Graham die schöne Entdeckung gemacht, dafs einige wasserfreie Salze sich in Alkohol lösen und dafs aus diesen Lösungen krystallinische Verbindungen von wasserfreiem Salze mit Alkohol erhalten werden können. Als Hauptbedingung des guten Erfolgs ist dabei, nach Graham, die vorausgehende Darstellung ganz wasserfreien Salzes und möglichst wasserfreier Alkohole nothwendig. In den Beispielen, welche ich ausgewählt habe, war es möglich, obgleich mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, die beiden Bedingungen zu befriedigen : ich habe nämlich dazu salpetersaure Magnesia und Chlorcalcium genommen. Ich habe mich blofs auf diese zwei Salze beschränkt, denn meine anderen Beschäftigungen erlaubten mir nicht, diesen interessanten Gegenstand zur jetzigen Zeit vollkommen zu erschöpfen. Ich wollte nur bei meiner Untersuchung die Existenz von Alkoholaten, als chemischen,

nach stöchiometrischen Gesetzen zusammengesetzten Verbindungen aufser allem Zweifel setzen. Dasselbe Ziel wurde durch folgende Versuche erreicht.

Die auf die oben beschriebene Methode dargestellte wasserfreie salpetersaure Magnesia wurde in Alkohol von 0,795 spec. Gewicht*) bei 20° C. aufgelöst. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei nach und nach so stark, dafs man kaum den Kolben, worin man das Salz auflöst, mit der Hand halten kann. Die erhaltene Lösung wurde gekocht und kochendheifs schnell und bei abgehaltener Luft filtrirt. Ich bekam dabei eine wasserhelle Flüssigkeit, die in einem Kolben gut verkorkt und stehen gelassen wurde. Beim Erkalten bildeten sich darin einige sehr kleine Krystalle; um die Bildung derselben zu beschleunigen, stellte ich den Kolben in Eis und bald darauf fing die Flüssigkeit fest zu werden an, so dafs ich nach einer Stunde eine krystallinische Masse aus dem Kolben herausnehmen konnte. Es war aber unmöglich dabei die Krystallform von kleinen zusammengruppirten Krystallen zu unterscheiden.

Die krystallinische Verbindung wurde zwischen Filtrirpapier so gut wie möglich ausgepreſst (bis die Verbindung nicht mehr das Papier befeuchtete). Dieselbe stellte dann eine weifse, ziemlich weiche Masse dar, zeigte aber wenig Zusammenhang; beim Befühlen hatte sie viel Aehnlichkeit mit Margarin; beim Erwärmen schmolz sie zu einer wasserhellen Flüssigkeit und

*) Es ist schwierig, beinahe unmöglich, einen ganz wasserfreien Alkohol darzustellen. Dasselbe sagt auch Graham in seiner Abhandlung „über die Alkoholate;“ er hat nämlich verschiedene Methoden dazu gebraucht und bekam immer einen Alkohol, der etwas Wasser enthielt. Ich habe den Spiritus rectificatus zuerst durch wasserfreies kohlensaures Kali entwässert und dann zweimal mit wasserfreiem Chlorcalcium im Wasserbade destillirt und doch erhielt ich zuletzt den Alkohol, dessen spec. Gewicht 0,795 bei 20° gleich war. Graham brauchte Alkohol von 0,796 spec. Gewicht bei 60° Far.

gab Dämpfe, welche sich entzünden liefsen und fortbrannten, bis die Verbindung ganz trocken wurde.

2,262 Grm. von der oben dargestellten, Alkohol enthaltenden Verbindung liefsen nach dem Glühen 0,218 Grm. oder 9,63 pC. Magnesia zurück. Eine andere Bestimmung gab 9,55 Magnesia.

0,525 Grm. wurden mit Kupferoxyd verbrannt, ich erhielt dabei 0,646 Grm. Kohlensäure und 0,41 Grm. Wasser.

0,458 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,565 Grm. Kohlensäure und 0,36 Grm. Wasser.

Aus den vorhergehenden Zahlen kann man folgende Formel für die eben erhaltene Verbindung berechnen: $MgO, NO_5 + 3\ C_4\ H_6\ O_2$.

	gefunden		berechnet
Magnesia	9,63	9,55	9,71
Salpetersäure *)	25,16	24,95	25,39
Kohlenstoff	33,60	33,64	33,85
Wasserstoff	8,67	8,73	8,46
Sauerstoff	22,94	23,13	22,57
	100,00	100,00	100,00.

Also besteht das Alkoholat der salpetersauren Magnesia aus 1 Atom salpetersaurer Magnesia und 3 Atomen Alkohol.

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs Graham ganz dieselbe Verbindung dargestellt hatte, er hatte aber keine genaue Analyse davon gemacht und aus dem Grunde die Zusammensetzung des Alkoholats zweifelhaft gelassen. Er bestimmte nämlich blofs den Gehalt an salpetersaurer Magnesia, indem er glaubte, dafs das Alkoholat der salpetersauren Magnesia bei schwachem Erhitzen nur seinen Alkohol verliere. Diefs kann aber unmöglich richtig seyn: ich habe sehr vorsichtig und bei einem sehr

*) Da die Bittererde sich nur als salpetersaure Bittererde in der Verbindung mit Alkohol finden kann, so hielt ich für überflüssig die Menge von Salpetersäure direct zu bestimmen.

schwachen Feuer die oben beschriebene Verbindung erwärmt und habe immer mit Alkohol das Fortgehen von wenig Säure wahrgenommen. Auch eine gewogene Quantität Alkoholat bei 115° erhitzt liefs nur 26,06 pC. (Graham hat 26,8 pC. erhalten) zurück, während dasselbe ungefähr 35 pC. zurücklassen sollte, wenn keine Säure dabei fortginge. Aus diesem Grunde konnte die von Graham angeführte Formel für das Alkoholat der salpetersauren Magnesia nicht richtig gewesen seyn.

Was die oben erwähnte Abhandlung von Einbrodt und seine Meinung von Alkoholaten betrifft, so wird dieselbe, nach dem, was ich eben auseinander gesetzt habe, von selbst widerlegt. Und es ist wirklich schwer zu begreifen, wie man die Existenz von Alkoholaten verwerfen kann, ohne einen einzigen Versuch zu ihrer Darstellung anzustellen. Freilich hat Einbrodt das Alkoholat der salpetersauren Magnesia zu erhalten gesucht; aber er ist dabei nicht der Vorschrift von Graham gefolgt, nach welcher man ein wasserfreies Salz nehmen sollte. Wenn man ein sechsfach gewässertes Salz nimmt, wie es Einbrodt that, so ist es kein Wunder, wenn man dabei kein Alkoholat erhält: man müfste zuerst ein wasserfreies Salz darzustellen suchen und dann erst könnte man die Existenz des Alkoholats der salpetersauren Talkerde bestätigen oder dieselbe verwerfen.

Zur Darstellung des Alkoholats der salpetersauren Magnesia mufs ich noch folgende Bemerkungen zusetzen. Wenn man die Lösung von wasserfreier salpetersaurer Magnesia in Alkohol bei freiem Zutritt der Luft verdunsten läfst, so bekommt man nie ein Alkoholat von der oben angegebenen Zusammensetzung. Die Verbindung zieht dann immer aus der Luft eine gewisse Quantität Wasser an, und verliert einen Theil von ihrem Alkohol. Und wenn man eine Lösung von wasserfreier salpetersaurer Magnesia in Alkohol, oder des auf die oben beschriebene Weise dargestellten Alkoholats lange Zeit beim

Zutritt der Luft stehen läfst, so bekommt man zuletzt eine krystallinische Masse, welche gar keinen Alkohol enthält. Das Alkoholat verliert dabei seinen Alkohol und verwandelt sich nach und nach durch die Feuchtigkeit der Luft in gewöhnliches sechsfach gewässertes Salz, wovon ich mich durch vielfach wiederholte Versuche und Analysen überzeugt habe. Das feste Alkoholat wird beim Zutritt der Luft zuerst feucht und flüssig, dann verwandelt es sich nach und nach in eine krystallinische Masse von sechsfach gewässerter salpetersaurer Magnesia und zuletzt zerfliefst es wieder. Aus diesen Gründen erhält man schwierig das feste Alkoholat von der oben gegebenen Zusammensetzung, wenn der Wassergehalt des Alkohols mehr als 1 pC. beträgt.

Ich habe einen Theil der Auflösung der wasserfreien salpetersauren Magnesia in Alkohol von 0,795 durch die Hitze einer Spirituslampe bis zur Syrupsconsistenz langsam verdunstet. Nach dem Erkalten in einem verschlossenen Raume bildeten sich darin keine Krystalle; wenn man aber die dickflüssige Masse der Luft aussetzte, so bekam man bald darauf die Krystalle von sechsfach gewässerter salpetersaurer Magnesia. Diese dickflüssige Verbindung liefs nach dem Glühen 12,5 pC. Magnesia zurück. Ebenso bildeten sich keine Krystalle mehr in der Flüssigkeit, welche nach der Darstellung des festen Alkoholats zurückblieb. Ich habe diese Lösung über Schwefelsäure stehen gelassen, nach 10 Tagen wurde dieselbe zähflüssig und gab auf ihrer Oberfläche nur einige blättrige Krystalle, deren Krystallform ich nicht unterscheiden konnte; die Menge von Krystallen vermehrte sich aber nicht und nach drei Tagen blieb immer die ganze Masse flüssig und durchsichtig. Der Magnesiagehalt dieser Verbindung betrug 12,76 pC.

Die Beständigkeit des Magnesiagehalts in den zwei letzterhaltenen Verbindungen läfst vielleicht die Existenz eines Alkoholates voraussetzen, das aus salpetersaurer Magnesia,

Alkohol und Wasser bestehen konnte, da ich aber keine Elementaranalyse davon gemacht habe, so kann ich zu jetziger Zeit nichts Bestimmteres von diesem Gegenstande sagen.

Die Darstellung *des Chlorcalcium-Alkoholats* ist mit mehreren Schwierigkeiten verknüpft, als die des Alkoholats der salpetersauren Magnesia. Und wenn der dazu dienende Alkohol nur kaum 1 pC. Wasser enthält, so offenbart sich die Gegenwart desselben schon störend auf die Bildung des Alkoholats und man bekommt nicht so leicht eine feste Verbindung von Alkohol mit Chlorcalcium.

Wasserfreies Chlorcalcium löst sich in Alkohol von 0,795 spec. Gewicht bei 20° C. (der ungefähr 1 pC. Wasser enthält) und entwickelt dabei eine bedeutende Menge Wärme. Wenn man einen Ueberschufs von Chlorcalcium nimmt, so bekommt man beim Erwärmen eine gesättigte Lösung, welche nach dem Erkalten keine Krystalle giebt. Erst nach dem Abdampfen dieser Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz bekam ich, nach ihrem Erkalten, eine feste Verbindung, die zwischen Filtrirpapier abgepreſst, eine weifse, ziemlich weiche Masse darstellte; der Luft ausgesetzt, zerfloſs dieselbe sehr bald; beim Erwärmen gab sie Dämpfe, welche sich entzünden liefsen; nach dem Glühen liefs diese Verbindung 60,57 pC. Chlorcalcium zurück.

In der Hoffnung eine krystallisirte Verbindung von Alkohol mit Chlorcalcium zu erhalten, habe ich eine Lösung desselben in Alkohol von 0,795 bei 20° C. bereitet und über wasserfreiem Chlorcalcium unter der Glocke einer Luftpumpe stehen gelassen; nach einigen Tagen wurde die Flüssigkeit zähflüssig, blieb aber ganz durchsichtig. Einen Theil davon habe ich abgegossen und den anderen unter der Glocke zurückgelassen, der erstere wurde gleich in einer verkorkten Flasche mit Eis umgeben. Bald darauf verwandelte sich die flüssige Verbindung zu einer krystallinischen, talgartigen Masse, die aus der Flasche auf Filtrirpapier gelegt und so gut, wie möglich,

abgepreſst wurde. Diese Substanz besafs alle Eigenschaften der oben dargestellten Verbindung und liefs nach dem Glühen 60,43 pC. Chlorcalcium zurück.

Der unter der Glocke zurückgebliebene Theil wurde nach 12 Tagen ganz trocken und fest, zerfloſs schnell an der Luft, gab beim Erhitzen Dämpfe, welche sich entzündeten und liefs nach dem Glühen 60,54 pC. Chlorcalcium zurück. Die Beständigkeit des Chlorcalciumgehalts in den drei oben erhaltenen Verbindungen veranlafste mich eine Elementaranalyse von einer derselben auszuführen. Ich wählte dazu die Verbindung, welche durch das Erkalten der unter der Glocke zuerst concentrirten Lösung erhalten wurde.

0,809 Grm. davon gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,523 Grm. Kohlensäure und 0,405 Grm. Wasser.

Wenn man das eben untersuchte Chlorcalcium-Alkoholat durch eine chemische Formel ausdrücken darf, so paſst dazu am besten die folgende: $3\,CaCl + 2\,C_4\,H_6\,O_2 + 2$ aq.

	gefunden			berechnet
Chlorcalcium	60,57	60,43	60,54	60,19
Kohlenstoff	„	17,62	„	17,58
Wasserstoff	„	5,56	„	5,06
Sauerstoff	„	16,39	„	17,17.

Da der zur Darstellung des Chlorcalcium-Alkoholats angewandte Alkohol nicht ganz wasserfrei war, so könnte man vielleicht die eben erhaltene Verbindung als eine Mischung, oder selbst als eine wahre chemische Verbindung von $2\,(CaCl + C_4\,H_6\,O_2)$ mit $CaCl + 2$ aq. betrachten. Eine solche Annahme wird theilweise durch die Existenz des Salzes $CaCl + 2$ aq., welches von Graham und Mitscherlich dargestellt wurde, wahrscheinlich gemacht. Ich mufste aber auch, um consequent zu seyn, die Existenz von $CaCl + C_4\,H_6\,O_2$ beweisen, oder dieselbe, als unrichtig, abwerfen. Dieses Ziel habe ich mit folgenden Versuchen zu erreichen gesucht.

Der oben gebrauchte Alkohol von 0,795 wurde noch ein Mal über Chlorcalcium destillirt. Ich bekam dadurch den Alkohol, dessen spec. Gewicht bei 23° C. 0,790 gleich war. In diesem Alkohol wurde wasserfreies Chlorcalcium beim Erwärmen aufgelöst; die dabei erhaltene Lösung schnell abfiltrirt und in einem verkorkten Kolben mit Eis umgeben. Es bildete sich dann eine krystallinische Verbindung, welche aus dem Kolben herausgenommen und zwischen Filtrirpapier gut abgepreßt, eine weifse, weiche Substanz darstellte. Dieselbe hatte sehr viel Aehnlichkeit, was ihre physikalischen Eigenschaften betrifft, mit dem Alkoholat der salpetersauren Magnesia.

2,23 Grm. liefsen nach dem Glühen 0,82 Grm. oder 37,58 pC. Chlorcalcium zurück.

0,52 Grm. gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,615 Grm. Kohlensäure und 0,402 Grm. Wasser, oder 32,25 pC. Kohlenstoff und 8,58 pC. Wasserstoff.

Die eben gefundenen Zahlen entsprechen ziemlich genau folgender Formel : $Ca\,Cl + 2\,C_4\,H_6\,O_2$.

	gefunden	berechnet
Chlorcalcium	37,58	37,36
Kohlenstoff	32,25	32,56
Wasserstoff	8,58	8,14
Sauerstoff	21,59	21,94.

Durch diese Verbindung wird die oben ausgesprochene Vermuthung von der Existenz des Alkoholats $Ca\,Cl + C_4\,H_6\,O_2$ nicht gerechtfertigt und aus diesem Grunde ist es unmöglich zu entscheiden, ob die Verbindung $3\,Ca\,Cl + 2\,C_4\,H_6\,O_2 + 2$ aq. eine blofse Mischung von Alkohol und wasserhaltigem Chlorcalcium, oder eine wahre chemische Verbindung sey.

Aus den vorhergehenden Untersuchungen scheint es am deutlichsten zu folgen, dafs die von Graham entdeckten Verbindungen des Alkohols mit einigen wasserfreien Salzen, die sogenannten Alkoholate, wirklich existiren; und dafs dieselben

nicht, wie es Einbrodt meint, *als blofse Gemenge, als ein Haufwerk kleiner Krystalle des gewöhnlichen gewässerten Salzes, welche eine Lösung des Salzes in Weingeist aufgesogen haben,* zu betrachten seyen!

Und obgleich man dem Namen *Alkoholate* nicht den Begriff von dem Vertreten des Wassers durch Alkohol, Aequivalent für Aequivalent, zuschreiben darf, so kann man doch diese Benennung für die oben untersuchten Verbindungen, als eine am besten passende, beibehalten.

Aus meiner Arbeit können folgende Hauptschlüsse gezogen werden.

1. Die sechsfach gewässerte salpetersaure Magnesia krystallisirt nicht, wie es Einbrodt meinte, in sehr langen Parallelepipeden mit genau quadratischer Basis; dieselbe bildet aber, wie es schon seit lange bekannt war, rhombische Säulen, zwischen denen, wie ich mich überzeugt habe, man auch andere abgeleitete Krystallformen vom ein- und einaxigen Krystallisationssystem finden kann.

2. Die sechsfach gewässerte salpetersaure Magnesia ist, Einbrodt's Angaben entgegen, ein sehr zerfliefsliches Salz.

3. Die einfach gewässerte salpetersaure Magnesia ist, wie es schon von Graham bewiesen wurde, leicht darzustellen, dadurch wird also die entgegengesetzte Meinung von Einbrodt widerlegt.

4. Die Darstellung wasserfreier salpetersaurer Magnesia ist auch mit keinen Schwierigkeiten verknüpft, obgleich dieselbe ohne Beimischung von basischem Salze nicht darstellbar ist. Dieser Umstand aber hat keinen nachtheiligen Einfluſs auf die Darstellung des Alkoholats der salpetersauren Magnesia. Die Existenz von wasserfreiem Salze wurde also von Einbrodt ohne allen Grund verworfen.

5. Ueber Schwefelsäure verliert die sechsfach gewässerte

salpetersaure Magnesia 4 Atome Wasser und es bleibt zuletzt zweifach gewässertes Salz zurück.

6. Bei der Zersetzung der wasserfreien salpetersauren Magnesia durch die Hitze bildet sich zuerst ein dreibasisches Salz, das zuletzt in Salpetersäure (salpetrige Säure und Sauerstoff) und Magnesia zerfällt.

7. Die alte Meinung von Fourcroy, über die Existenz des Doppelsalzes von salpetersaurer Magnesia und salpetersaurem Ammoniak, darf verworfen werden.

8. Wasserfreie salpetersaure Magnesia bildet mit Alkohol eine Verbindung, ein Alkoholat, das aus 3 Atomen Alkohol und 1 Atom wasserfreier salpetersaurer Magnesia besteht. Es ist wahrscheinlich, dafs auch eine Verbindung von salpetersaurer Magnesia, Alkohol und Wasser existire.

9. Wasserfreies Chlorcalcium, in beinahe ganz wasserfreiem Alkohol aufgelöst, bildet ein Alkoholat, das aus 2 At. Alkohol und 1 At. Chlorcalcium zusammengesetzt ist. Man kann auch mit grofser Wahrscheinlichkeit die Existenz eines anderen Chlorcalcium-Alkoholats annehmen, das aus 3 At. Chlorcalcium, 2 At. Alkohol und 2 At. Wasser besteht; folglich

10. die von Graham entdeckten Verbindungen, die er Alkoholate nannte, sind keine mechanischen Gemenge, aber wahre chemische Verbindungen; es ist wohl wahr, dafs derselbe keine ausführlichen Analysen davon geliefert hat und aus diesem Grunde hat er eine Gelegenheit gegeben, die Richtigkeit der Zusammensetzung der Alkoholate zu bezweifeln; dadurch wurde aber nicht erlaubt, ohne einen einzigen Versuch ausgeführt zu haben, die Existenz von diesen interessanten Verbindungen ganz zu verwerfen.

Ueber die Einwirkung von Zucker und Schwefelsäure auf organische Stoffe, namentlich in Bezug auf mikrochemische Diagnose aller sogenannten Proteïnsubstanzen;

von Dr. *Max Sigm. Schultze*,
in Greifswald.

In Müller's Archiv Jahrgang 1848, S. 502 ff. empfiehlt Prof. Fr. Will die Pettenkofer'sche Gallenprobe, mittelst Zucker und Schwefelsäure der Galle eine violett-rothe Farbe zu ertheilen, als ein untrügliches Mittel, nicht nur in den Thieren, welche deutliche Gallensecretionsorgane haben, dieselben und deren Secret mikrochemisch überall zu erkennen, sondern auch besonders bei solchen Thieren, bei welchen besondere Gallenorgane noch nicht bekannt sind, diese oder wenigstens doch Galle nachzuweisen. In einer späteren kleinen Schrift: »Ueber die Absonderung der Galle«, Erlangen 1849, empfiehlt Fr. Will von Neuem diese Reaction zu gleichem Zwecke.

Indem ich aus dieser Beobachtung für die Physiologie der niederen Thiere interessante Resultate erwartete, wiederholte ich die Will'schen Versuche und dehnte sie auch noch auf möglichst viele wirbellose Thiere aus. Dabei fiel mir aber sehr auf, dafs, nachdem ich die Thiere in eine Zuckerlösung gethan und dann Schwefelsäure zugesetzt hatte, wie Fr. Will empfiehlt, jedesmal sämmtliche Weichtheile der angewandten kleinen Crustaceen, Anneliden, Entozoen, Planarien, Polypen und Infusorien gleichmäfsig die von hellroth in dunkel-violettroth übergehende Färbung zeigten, und unter dem Mikroskop auch nicht der geringste Unterschied zwischen der Färbung der Organe, in welchen Galle wirklich enthalten war oder vermuthet werden

konnte (also besonders der Leber und des Darmkanals) und der der übrigen Körpertheile erkannt werden konnte. Da ich an interessanten Resultaten für die Kenntnifs der Gallenabsonderung der niederen Thiere auf diese Weise keine Ausbeute erhielt, so bemühte ich mich, die Bedingungen für diese eigenthümlich schöne Färbung organischer Stoffe durch Zucker und Schwefelsäure im Allgemeinen zu ergründen.

Ich unterwarf einzelne Theile gesunder gröfserer Thiere, bei welchen an eine Infiltration mit Galle nicht zu denken war, und die ich der Vorsicht halber mehrere Stunden in mehrfach erneuertem Wasser auswusch, dieser Reaction und fand bald, dafs vorzugsweise die sogenannten Proteïnsubstanzen die rothe Färbung im schönsten Grade zeigen, z. B. alle Muskelfasern, dafs dagegen die leimgebenden Gewebe, vorausgesetzt, dafs durch Auswaschen vorher alle eiweifsartigen Stoffe aus denselben entfernt waren, anstatt des schönen Rothes eine schmutzig gelb-röthliche Färbung annahmen, oder auch, wie die reinen elastischen Fasern, gar nicht verändert wurden. Ebenso zeigte sich bei der Behandlung von feinen Durchschnitten von Pflanzen mit den genannten Reagentien, dafs die den thierischen Proteïnsubstanzen entsprechenden Pflanzenstoffe lebhaft geröthet werden, während Stärkemehl und Cellulose unverändert bleiben.

Es ist zwar auch Fr. Will nicht entgangen, dafs auch andere als Gallensecretions- oder Excretionsorgane dieselbe rothe Farbe bei Einwirkung von Zucker und Schwefelsäure annehmen können, wie die Galle. So sagt er, dafs die Muskeln aus dem letzten Hinterleibssegmente eines seit 24 Stunden todten Flufskrebses sich geröthet hätten, dafs ferner fast alle Organe von Thieren, welche längere Zeit in der Gefangenschaft gehalten waren, beim Behandeln mit Zucker und Schwefelsäure die charakteristische rothe Farbe angenommen hätten. Ja selbst bei frisch gefangenen Thieren sah er dasselbe eintreten, doch

leitet er die Färbung in allen diesen Fällen nur von Infiltration der Organe mit Galle her, sey es, dafs diese durch krankhafte Zustände, wie bei Thieren, welche in der Gefangenschaft gelebt, sey es, dafs sie durch Infiltration mit Galle während des Versuches hervorgerufen sey.

Man kann in der That nicht umhin, bei der grofsen Menge von Reactionsversuchen, die Fr. Will in dieser Hinsicht gemacht, sich zu wundern, dafs der genannte Forscher sich bewogen fand, überall, wo die rothe Färbung eintrat, Galle zu finden, sey es auch an den merkwürdigsten Stellen, da er doch durch einige wenige Proben an einzelnen Theilen gröfserer, gesunder Thiere, aus welchen er durch Auswaschen auch noch das Infiltrirte entfernen konnte, sich leicht hätte überzeugen müssen, dafs diese Reaction nicht für Galle charakteristisch sey.

Pettenkofer, auf dessen Angaben über seine Gallenprobe wir nun zurückgehen wollen, empfiehlt dieselbe *) nur zur Erkennung von Galle in Flüssigkeiten oder breiigen Substanzen, aus welchen letzteren durch Weingeist ein Extract bereitet werden sollte. Feste thierische Substanzen hat derselbe nicht angewandt. Sein Verfahren besteht darin, dafs die zu untersuchende Flüssigkeit mit $\frac{2}{3}$ ihres Volumens Schwefelsäure und dann mit einigen Tropfen Zuckerlösung versetzt wird, worauf bei Gegenwart einer nicht zu geringen Menge von Gallensäure eine schöne violettrothe Färbung eintritt. Dabei soll eine Erhitzung über 50° vermieden werden und etwa vorhandenes Eiweifs vor der Probe aus der Flüssigkeit durch Coagulation entfernt werden, weil »*Eiweifslösungen, obwohl nur in sehr concentrirtem Zustande und beim Erhitzen mit Zucker und Schwefelsäure, eine ähnliche Färbung hervorbringen.*« Dabei fügt Pettenkofer hinzu: »Mit Schleim konnte ich nie

*) Diese Annalen Bd. LII, S. 90.

etwas Aehnliches bemerken, ebensowenig bei nur mäfsig verdünnten Eiweifslösungen, welche sich stets braun färbten."

Diese Erfahrung, welche Pettenkofer an Eiweifslösungen machte, scheint Fr. Will unbekannt geblieben zu seyn, da derselbe sonst doch mit einigem Mifstrauen gegen seine Gallenreactionen hätte erfüllt werden müssen.

Es sind aber nicht blofs Eiweifslösungen, welche diese Färbung beim Behandeln mit Zucker und Schwefelsäure annehmen, und zwar noch sehr intensiv bei einer Verdünnung des Hühnereiweifses mit 12 Theilen Wasser und einer Temperatur von 50—60° C., sondern in Käsestoff- und besonders in Globulinlösungen konnte ich mit derselben Behandlung eine gleiche Färbung hervorrufen. Gewöhnliche Kuhmilch und wässerige oder schwefelsaure Lösungen reinen Käsestoffes zeigen diese Reaction deutlich. Besonders schön und intensiv ist die Färbung, wenn man das Globulin der Krystalllinse, wie es durch Zerquetschen derselben in Wasser in Lösung erhalten wird, anwendet.

Leimlösungen von Chondrin oder Glutin zeigen dagegen keine Spur einer ähnlichen Färbung.

Es läfst sich somit das Pettenkofer'sche Verfahren zur Erkennung von Galle in Flüssigkeiten nur bei Abwesenheit sämmtlicher Proteïnsubstanzen anwenden.

Durchaus unanwendbar ist dasselbe aber da, wo Fr. Will es empfiehlt, bei festen thierischen Gewebstheilen, indem durch diese Reaction auch die in der geringsten Menge vorhandenen Proteïnsubstanzen durch eine schön violettrothe Färbung angezeigt werden, welche sich von der durch Galle hervorgerufenen durchaus nicht unterscheidet.

Aufser den Proteïnsubstanzen und der Gallensäure ist aber noch ein Bestandtheil des thierischen Organismus, welcher beim Behandeln mit den genannten Reagentien die Eigenschaft, eine

violettrothe Farbe anzunehmen, im höchsten Grade besitzt, es ist dieſs das Elaïn.

Während die festen Fette, Stearin, Margarin und Cholesterin durch Zucker und Schwefelsäure in eine bräunliche schmierige Masse verwandelt werden, zeigen die mit Zucker und Schwefelsäure in Berührung gebrachten Elaïntröpfchen eine Farbenveränderung von gelb in roth und dunkelviolett, welche der durch Galle hervorgebrachten an Schönheit und Intensität Nichts nachgiebt. Dabei behalten dieselben ihre Form und ihre Fähigkeit untereinander zusammenzufliefsen, mischen sich aber schwer mit unverändertem Elaïn, so dafs, wenn ein gefärbter und ein ungefärbter Fetttropfen zusammenfliefsen, der neu entstandene Tropfen halb gefärbt halb ungefärbt erscheint und nur sehr langsam eine Vermischung beider Fettarten eintritt. Aether und Alkohol machen das dunkelviolett gefärbte Elaïn fast farblos und lösen dasselbe. Beim Verdunsten derselben scheidet sich das Elaïn wieder aus, zuerst nur wenig röthlich gefärbt, beim Austreiben der letzten Spuren der Lösungsmittel bei etwas erhöhter Temperatur kehrt aber dieselbe schöne Farbe wie vorher wieder. Dafs diese Färbung des Elaïns durch einen Gehalt desselben an eiweifsartigen Stoffen bedingt werde, scheint mir nicht wahrscheinlich, da Elaïn, welches mehrfach durch Lösen in Aether gereinigt war, diese Färbung gleichfalls zeigte.

Um diese Veränderung des Elaïns mit möglichst geringem Ueberschufs von Zucker und Schwefelsäure herzustellen, rühre man in einer kleinen Schale gleiche Theile Elaïn und Schwefelsäure zusammen und mische der gelben dicklichen Masse etwa auf 6 Tropfen derselben ½ Tropfen concentrirte Zuckerlösung bei.

Nach Verlauf von kaum einer Minute wird die ganze Masse die schönste violettrothe Farbe angenommen haben. Ist Schwefelsäure und Zuckerlösung in grofsem Ueberschufs angewandt,

so bilden diese eine schwarze Flüssigkeit, in welcher die rothen Oeltropfen schwimmen.

Die Verbindung behält an der Luft ihre Farbe nicht lange, sondern wird nach und nach durch das Anziehen von Wasser fast farblos. Ebenso schwindet auch die Farbe der auf gleiche Weise behandelten Proteïnsubstanzen und der Galle bei längerem Liegen an der Luft.

Es ist Pettenkofer nicht gelungen, den Stoff zu isoliren, welcher in der mit Zucker und Schwefelsäure versetzten Galle der Träger der violettrothen Farbe ist. Aus Eiweifslösungen konnte ich den bei der Behandlung derselben mit Schwefelsäure und Zucker entstehenden eigenthümlichen Körper folgendermaafsen darstellen: Hühnereiweifs mit etwa 5 Theilen Wasser verdünnt und filtrirt wurde allmälig und unter beständigem Umrühren mit soviel concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hatte. Eine Erhitzung der Flüssigkeit über 60° C. wurde dabei vermieden. Der klaren, gewöhnlich einen röthlichen Schimmer zeigenden Lösung, wurden einige Tropfen concentrirter Rohrzuckerlösung zugesetzt, worauf bei niederer Temperatur langsamer, bei höherer schneller, eine rothe, allmälig tief violettroth werdende Farbe eintrat. Sollte durch den Zusatz von Zuckerlösung eine Trübung in der Flüssigkeit entstehen, oder die rothe Farbe bei hinreichend hoher Temperatur (etwa 50° C.) sich nicht bald zeigen, so genügt das Zusetzen von noch etwas Schwefelsäure die Trübung zu entfernen und die rothe Farbe hervorzurufen. Nach 10—15 Minuten, binnen welcher Zeit die violettrothe Farbe ihre höchste Intensität zu erreichen pflegt, setzt man der Lösung so lange Ammoniak zu, als noch ein Niederschlag entsteht. Ein grofser Ueberschufs von Ammoniak löst den entstandenen Niederschlag wieder auf, ist daher zu vermeiden.

Der violette, flockige Niederschlag wird von der farblosen

Lösung von schwefelsaurem Ammoniak abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis das abfliefsende Wasser keine Spur fester Bestandtheile mehr enthält, Lackmuspapier nicht röthet und von Chlorbarium nicht gefällt wird.

Derselbe wird von concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit purpurrother, von verdünnter mit violettrother Farbe gelöst. Von Salzsäure wird derselbe violett, von Salpetersäure gelb gefärbt und etwas gelöst, wie Eiweifs. In Kalilauge und Ammoniak löst er sich leicht. Aus der ammoniakalischen Lösung wird er durch Chlorbarium, neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd gefällt, nicht durch Kalkwasser, salpetersaures Silberoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd. Die durch die genannten Salze erzeugten Niederschläge lösen sich mit Zurücklassung von schwefelsaurem Bleioxyd und Baryt mit rother Farbe in Schwefelsäure auf.

Diese Eigenschaften, welche weder den reinen sogenannten Proteïnsubstanzen noch den Verbindungen derselben mit Schwefelsäure zukommen, lassen in dem vorstehenden Körper hinreichend einen eigenthümlichen erkennen. Der Elementaranalyse bleibt es vorbehalten, die Art seiner Zusammensetzung aufzuklären.

Um die Benutzung dieser Eigenschaft der sogenannten Proteïnsubstanzen, durch Zucker und Schwefelsäure roth gefärbt zu werden, zu mikrochemischen Versuchen anzubahnen, will ich jetzt noch kurz das Verhalten thierischer und einiger pflanzlicher Gewebstheile zu den genannten Reagentien beschreiben, wie es sich unter dem Mikroskope darstellt. Man breitet auf einem Glastäfelchen in einem Tropfen nicht zu dickflüssiger Zuckerlösung das zu untersuchende Gewebe so aus, wie es sich zur mikroskopischen Untersuchung eignet und setzt dann 1 bis 2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu, entweder so, dafs dieselbe unmittelbar auf das Object fällt und schnell und concentrirt einwirkt, oder, wie in den meisten Fällen vorzuziehen

ist, so, dafs die Schwefelsäure nur den Rand der Zuckerlösung berührt und von da aus allmälig sich in derselben vertheilt. Im ersten Falle in wenigen Secunden, im zweiten etwas langsamer, tritt beim Vorhandenseyn von Proteïnsubstanzen eine schön rothe, allmälig violettroth werdende Farbe derselben ein, welche, namentlich wenn das Präparat mit einem Deckgläschen bedeckt wurde, sich mehrere Stunden erhält, dann allmälig beim Anziehen von Wasser aus der Luft wieder verschwindet.

Werden gestreifte Muskelfasern, welche vorher mehrere Stunden in Wasser ausgewaschen und macerirt sind, so dafs sich die einzelnen Primitivfaserbündel leicht von einander trennen, auf die angegebene Weise behandelt, so färben sich dieselben durch und durch roth. Dabei bleiben die Querstreifen, wenn man etwas festes Muskelfleisch anwendet, welches von der Schwefelsäure nicht so, wie das weiche Fleisch niederer Thiere, gallertartig verändert wird, in schönster Klarheit sichtbar.

Glatte Muskelfasern des Darms, der Speiseröhre, sowie contractile Arterienfasern werden ebenfalls ganz roth gefärbt, die Umrisse der einzelnen Fasern und Faserzellen verschwinden aber bei der Berührung mit Schwefelsäure fast ganz. Auch treten die Kerne derselben nicht deutlich hervor.

Ebenso intensiv roth wie die Muskelfasern wird auch die Substanz der Krystalllinse des Auges gefärbt, die faserige Structur derselben verschwindet aber bei der Berührung mit Schwefelsäure fast ganz.

Auch die Nervenfasern, die Ganglienkugeln und die übrigen Elemente des Nervensystems werden auf gleiche Weise gefärbt.

Anders ist es mit den leimgebenden Geweben. Die Sehnenfasern, Zellgewebsfasern und die serösen Häute werden, wenn sie einige Stunden in Wasser gelegen haben und wiederholt ausgewaschen und von allen sie durchdringenden eiweifsartigen Bestandtheilen befreit wurden, nicht roth, sondern

gelbbräunlich gefärbt, während sie vor dem Auswaschen eine deutlich röthliche Färbung zeigten. Die elastischen Fasern werden, wenn durch Kochen mit Wasser alle Zellgewebsfasern aus ihnen entfernt sind, gar nicht verändert. Gelbbräunlich wie das Zellgewebe wird auch die leimgebende Grundlage des Knochen, wenn derselbe in feinen Schnitten in Wasser wiederholt ausgewaschen ist, man mag die Kalksalze durch verdünnte Salzsäure vorher entfernt haben oder nicht. Intensiv roth färben sich aber im Knochen die inneren Auskleidungen der Gefäfskanälchen, welche demnach wie alle Gefäfswände proteïngebende Gewebstheile enthalten. So stellen sich auch bei serösen Häuten die durch das wiederholte Auswaschen ganz farblos gewordenen und kaum mehr erkennbaren Gefäfse beim Behandeln mit Zucker und Schwefelsäure als rothe Streifen dar.

Elaïntröpfchen aus dem Knochenmark, welche den Knochenschliffen namentlich aus den spongiösen Knochen häufig anhängen, werden, wie aus dem oben über das Elaïn Gesagten hervorgeht, auch roth gefärbt. Doch mufs die Schwefelsäure in concentrirtem Zustande das Elaïn berühren, um es zu färben, während bei proteïngebenden Geweben diefs nicht erforderlich ist. Daher findet man häufig, wenn man fetthaltige Gewebe untersucht, neben rothgefärbten Proteïnstoffen farblose Elaïntröpfchen, während andere daneben roth gefärbt sind. Diefs beruht nicht, wie man glauben könnte, auf einer Verschiedenheit der Fetttröpfchen, sondern nur darin, dafs die Schwefelsäure nicht hinreichend concentrirt auf alles Elaïn eingewirkt hat.

Eigenthümlich unter den leimgebenden Geweben verhält sich der Knorpel gegen Zucker und Schwefelsäure. Wenn man auf feine Schnitte desselben, die längere Zeit in Wasser gelegen haben, erst Zuckerlösung dann Schwefelsäure einwirken läfst, so färbt sich die eigentliche Knorpelsubstanz gelbröthlich, während die Knorpelzellen entschieden roth werden. Um auszumitteln, ob diefs von einem Gehalt der letzteren an proteïn-

gebenden Stoffen herrühre, behandelte ich eine Partie ganz fein geschnittenen und ausgewaschenen Knorpels mit verdünnter Kalilauge bei 30—40° C., um dadurch die proteïngebenden Substanzen herauszulösen. Es gelang mir jedoch nicht, in der von dem Knorpel abgegossenen Kalilauge Proteïn nachzuweisen. Auch behielten die Knorpelzellen nach dem Behandeln mit Kalilauge die Eigenschaft, sich roth zu färben. Sehr auffallend war aber, dafs der so behandelte Knorpel, nachdem die Kalilauge vollständig aus demselben entfernt war, beim Kochen mit Wasser kein Chondrin mehr gab, sondern einen Leim, welcher sich in seinen chemischen Eigenschaften dem Glutin ganz gleich verhielt, auch noch gelatinirte. Diese Beobachtung führte mich zu einer Reihe von Versuchen über die Verwandlung des Chondrins in Glutin, deren zur Erklärung des Verknöcherungsprocesses vielleicht nicht ganz unwichtige Resultate ich in einer besonderen Abhandlung demnächst veröffentlichen werde.

Auch die bei der Darstellung des Chondrins aus dem Knorpel nach vielstündigem Kochen stets zurückbleibenden einzelnen Knorpelzellen werden von Zucker und Schwefelsäure roth gefärbt.

Blutkörperchen, Schleim- und Eiterkörperchen nehmen gleichfalls eine schön rothe Farbe an und bleiben in ihren Umrissen scharf und unverändert, wenn die Schwefelsäure langsam auf dieselben einwirkt. Sie quellen dabei nur etwas auf, nachdem sie durch die Zuckerlösung zusammengeschrumpft waren. Wirkt die Schwefelsäure schnell und concentrirt ein, so werden sie zu unregelmäfsigen, rothen Klumpen zusammengeballt.

Endlich werden die den proteïngebenden Geweben verwandten, aus sogenanntem Hornstoff bestehenden Theile, die Epithelien der serösen und Schleimhäute, die Oberhaut, Haare, Federn, Horn der Rinder, Fischbein, Schlangenschuppen auch roth gefärbt bei der Behandlung mit Zucker und Schwefelsäure,

besonders wenn diese Theile vorher in Kalilauge aufgeweicht waren.

Von den thierischen Substanzen, welche wir als nur bei niederen Thieren vorkommend kennen, und welche von Zucker und Schwefelsäure nicht roth gefärbt werden, erwähne ich das *Chitin*, welches die Grundlage der Oberhaut und der Tracheen bei Insecten, Crustaceen und Arachniden bildet, die Cellulose des Mantels der Ascidien (an einem Spiritusexemplar untersucht) und die Seide. Alle drei Substanzen werden von Zucker und Schwefelsäure gar nicht in der Farbe geändert, dagegen aufgelöst, wenn die Schwefelsäure concentrirt einwirkt. Alle anderen Weichtheile der niederen Thiere habe ich stets intensiv roth werden sehen, wenn Zucker und Schwefelsäure auf dieselben einwirkten.

Indem somit der Irrthum Fr. Will's, dafs es unter allen thierischen Substanzen nur die Galle sey, welche bei der Behandlung mit Zucker und Schwefelsäure intensiv roth gefärbt werde, hinreichend beseitigt, dagegen bewiesen seyn dürfte, dafs neben der Galle allen sogenannten Proteïnstoffen, dem diesen verwandten Hornstoff und auch dem Elaïn die angegebene Eigenschaft zukommt, will ich noch kurz die hauptsächlichsten Pflanzenstoffe in Bezug auf ihr Verhalten zu den genannten Reagentien durchgehen, da aus der mikrochemischen Anwendung derselben der Pflanzenphysiologie vielleicht einiger Nutzen erwachsen könnte.

Ebenso nämlich wie die thierischen proteïngebenden Stoffe werden auch die vegetabilischen (Legumin, Pflanzeneiweifs und Kleber) bei der Behandlung mit Zucker und Schwefelsäure schön roth gefärbt, während Cellulose, Gummi, Amylon, Pflanzenschleim entweder gar nicht verändert, oder gelbbraun gefärbt, oder ohne Farbenänderung aufgelöst werden.

Bekanntlich enthalten die Saamen besonders reichlich die genannten proteïngebenden Stoffe. Behandelt man z. B. einen

dünnen Schnitt einer Bohne oder Erbse mit Zucker und Schwefelsäure, so wird man unter dem Mikroskop die Zellmembranen, wenn die Schwefelsäure nicht zu concentrirt eingewirkt hat, und das Amylon unverändert sehen, der Zelleninhalt um das Amylon herum färbt sich aber intensiv roth bis violettroth, gerade so wie thierische Proteïnsubstanz.

Stellt man sich das Legumin oder Eiweifs isolirt aus den Saamen dar, so kann man sich leicht überzeugen, dafs diese Stoffe es sind, von welchen die rothe Farbe abhängt.

Dafs die Pilze, die Algen, auch die einzelligen kieselschaligen, zum grofsen Theile aus Proteïnsubstanzen bestehen, läfst sich durch diese Reaction leicht nachweisen.

Auch die fetten vegetabilischen Oele verhalten sich analog dem thierischen Elaïn. Es wurden in dieser Beziehung untersucht: Mandelöl, Olivenöl, Mohnöl, Rüböl, Hanföl. Dagegen nimmt die festere Cacaobutter bei Behandlung mit Zucker und Schwefelsäure nicht die rothe Farbe an, wie die genannten Oele. Sind die Fette in Zellen eingeschlossen, so färben sie sich nicht, es gehört, wie beim thierischen Elaïn, eine unmittelbare Einwirkung concentrirter Schwefelsäure dazu, die rothe Farbe der in Zuckerlösung schwimmenden Fetttröpfchen hervorzurufen.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Arterienhäute;

von Dr. *M. S. Schultze.*

So viele und genaue Untersuchungen thierischer *Flüssigkeiten* auch bisher von den Chemikern geliefert sind, so wenig sind thierische *Gewebe* ausführlicheren chemischen Untersuchungen

unterworfen worden. Der Hauptgrund davon liegt gewifs darin, dafs die verschiedenen die thierischen Gewebe zusammensetzenden Formelemente, welche wir unter dem Mikroskop zu isoliren vermögen, durch chemische Hülfsmittel nur in den wenigsten Fällen von einander getrennt werden können, so dafs eine gesonderte Untersuchung der einzelnen verschiedenen Bestandtheile nur in diesen Fällen möglich war. Ferner hat *der* Umstand hindernd eingewirkt auf eine ähnlich vollständige Kenntnifs der chemischen Eigenschaften thierischer Gewebe wie der der Flüssigkeiten, dafs für die zur chemischen Untersuchung nothwendige Lösung der meisten geformten Gewebstheile noch nicht die passenden Lösungsmittel gefunden sind, welche nicht, wie die bisher fast allein angewandten starken Säuren und Alkalien, eine bedeutende Zersetzung des Gewebes erzeugen, deren Producte wieder so mannichfaltig, leicht zersetzbar und zum Theil flüchtig sind, dafs das Studium dieser Zersetzungsproducte mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden ist.

Die leimgebenden Gewebe machen allein in so fern eine Ausnahme, als dieselben sowohl ziemlich vollständig rein von anderen beigemischten Gewebstheilen erhalten werden können, als auch gerade durch ihre Eigenschaft beim Kochen mit Wasser in Leim verwandelt und gelöst zu werden und in dieser Form ganz constante Reactionen zu zeigen, der chemischen Untersuchung zugänglicher sind als andere Gewebe. Die sogenannten proteïngebenden Gewebe dagegen, welche verhältnifsmäfsig viel wichtiger als die leimgebenden für den Organismus sind, kennen wir so wenig, dafs wir nicht einmal entscheiden können, ob die Grundstoffe derselben mit den bekannten im Blute, der Milch, dem Eiweifs der Eier gelöst enthaltenen Proteïnstoffen übereinstimmen, oder von denselben verschieden sind.

Die Mikrochemie, welche uns bisher fast allein Gesichtspunkte zur Classificirung der feineren Formelemente geliefert hat, würde hier durch einige glückliche Entdeckungen viel

fördern können, aber die eigentliche Entscheidung kann der Chemiker doch nur an gröfseren, unvermischten Quantitäten der einzelnen Bestandtheile des Organismus liefern. Doch bis wir von der Chemie Aufschufs über alle im Organismus concurrirenden Modificationen der Bestandtheile der Gewebselemente und der Beziehungen derselben zu einander erhalten, wird noch viel Zeit vergehen. Vor der Hand müssen wir dahin streben, nur die hauptsächlichsten Formelemente so chemisch klassificiren zu können, dafs die physiologischen Eigenschaften derselben mit den chemischen und umgekehrt einigermaafsen in Einklang gebracht werden können.

Die nachstehenden Untersuchungen, welche ein ziemlich zusammengesetztes Gewebe, die Arterienhäute, zum Gegenstande haben, wurden veranlafst durch eine von der hiesigen medicinischen Falcultät gestellte Preisfrage über die Function der Arterienhäute. Die von mir gelieferte und von der Facultät gekrönte Preisschrift habe ich im Zusammenhange als Inauguraldissertation dem Druck übergeben *). Den chemischen Theil derselben gebe ich hier in seinen Hauptpunkten. Mögen die wenigen vereinzelten, oft unrichtigen Angaben der früheren Schriftsteller über diesen Gegenstand und die einzelnen vielleicht nicht ganz werthlosen Resultate dieser Arbeit den Leser zur Entschuldigung der vielen Lücken derselben geneigt machen.

Die Angaben der Chemiker über die Bestandtheile der Arterienhäute sind im Wesentlichen folgende: Berzelius **) sagt von der mittleren Arterienhaut: „Beim Trocknen verliert diese Haut wenig Wasser, wird dabei dunkelbraungelb oder zuweilen schwarz, hart und spröde, nimmt aber im Wasser ihr

*) De arteriarum notione, structura, constitutione chemica et viribus vitalibus. Gryphiae 1849.

**) Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. 1840. Bd. IX, S. 111.

voriges Ansehen und ihre Elasticität wieder an.“ — „Die faserige Haut der Arterien ist in Wasser ganz unlöslich. Auch nach mehrstündigem Kochen darin bleibt sie unverändert, das Wasser löst Nichts auf, und wird nicht von Galläpfelinfusion getrübt. Diefs gilt jedoch nur für ein kürzeres Kochen. Wird es mehrere Tage lang fortgesetzt, so erleidet sie nach Versuchen von J. Müller eine Veränderung in der Zusammensetzung und das Wasser zieht eine leimartige Substanz aus. Mit concentrirter Essigsäure übergossen, wird diese Haut weder erweicht noch aufgelöst und auch in kochender verdünnter Essigsäure ist sie unlöslich“.

Berzelius weist ferner nach, dafs weder Fibrin noch eine andere, proteïngebende Substanz in der Arterienhaut enthalten sey und fügt hinzu : »Von dem Muskelgewebe unterscheidet sie sich durch den vollkommenen Mangel an Reizbarkeit, indem sie weder durch electrische, noch chemische, noch mechanische Reizung sich zusammenzieht; in physischer Hinsicht durch die Trockenheit und Elasticität ihres Gewebes, während sich die Muskelfasern in erweichtem Zustande befinden; und in chemischer Hinsicht durch ihr, von dem Fibrin so ganz abweichendes, chemisches Verhalten zu Reagentien, z. B. ihre leichte Löslichkeit in Salpetersäure.“

Nachdem Eulenberg*) gezeigt hatte, dafs das elastische Gewebe, welchem er auch die mittlere Arterienhaut zurechnete, beim Kochen Leim gebe, untersuchte J. Müller den Leim desselben genauer und fand ihn verschieden von Glutin und Chondrin **). Auf das Verhalten dieses Leims komme ich unten bei der speciellen Betrachtung der elastischen Fasern der Arterien ausführlich zurück.

---

*) De tela elastica. Diss. inaug. Berol. 1836.

**) Poggendorff's Ann. 1836. Bd. 38, S. 311.

Valentin*) bemerkte, dafs Essigsäure aus den Arterienfasern eine geringe Menge eines durch Kaliumeisencyanür fällbaren Stoffes löste. Dasselbe beobachtete Retzius **).

Simon ***) fügt noch hinzu, dafs nach zehnstündigem Kochen der mittleren Arterienhaut mit Wasser die Lösung von Essigsäure stark gefällt worden sey. Der Niederschlag habe sich zum grofsen Theile in überschüssiger Essigsäure gelöst und darauf habe Kaliumeisencyanür, Quecksilberchlorid und basisch essigsaures Bleioxyd starke Fällungen hervorgebracht.

Endlich hat Donders†) darauf aufmerksam gemacht, dafs beim Behandeln der mittleren Arterienhaut mit concentrirter Salpetersäure und Hinzufügen von Ammoniak xanthoproteïnsaures Ammoniak entstehe, aus welcher Reaction derselbe mit Recht auf das Vorhandenseyn von sogenannten proteïngebenden Substanzen in den Arterienhäuten schliefst.

So viel über die bisherigen chemischen Untersuchungen der Arterienhäute.

Ehe ich nun zu der Beschreibung meiner Versuche übergehe, will ich Einiges über die Gewebselemente *der* Arterienhäute, welche ich untersucht habe (vom Menschen, Rind, Kalb, Schaf, Schwein) und deren mikrochemische Reactionen anführen.

Drei Arten von Fasern finden wir in den gröfseren Arterien derselben: elastische Fasern, ähnlich denen der Lig. flava der Wirbelsäule und des Lig. nuchae mancher Wirbelthiere, nebst aus denselben entstandenen elastischen Lamellen, eigenthümliche contractile Fasern und Zellgewebsfasern. Erstere, welche die innere Haut sämmtlicher und die mittlere Haut der gröfsten

---

*) Müller's Archiv. 1838. S. 199.

**) Müller's Physiologie. 4. Aufl. 1844. Thl. I. S. 171.

***) Medicinische Chemie. Bd. II. S. 522.

†) Holländische Beiträge. Bd. I. S. 67. Archiv von Roser u. Wunderlich u. Griesinger. Bd. VII. S. 391.

Arterien (Aorta und Arteria pulmonalis) fast ausschliefslich bilden, widerstehen der Einwirkung kalter organischer und mineralischer Säuren und Alkalien vollständig, und lösen sich erst bei länger fortgesetzter Erwärmung in mineralischen Säuren und Kalilauge. Auf diese Fasern passen die Angaben von Berzelius über die chemischen Eigenschaften der mittleren Arterienhaut.

Von den contractilen, mit deutlichen Kernen versehenen Fasern, welche nur in der mittleren Haut der Arterien vorkommen, giebt Henle *) als einzige mikrochemische Reaction an, dafs sie sich in Essigsäure mit Ausnahme der Kerne auflösen. Ebenso verhalten sie sich nach meinen Versuchen zu mineralischen Säuren und Alkalien, so jedoch, dafs auch die Kerne nach längerer Einwirkung der Reagentien verschwinden.

Die Zellgewebsfasern endlich, welche vorzugsweise in der äufseren Haut der Arterien, jedoch in geringer Menge auch in der mittleren, vorkommen und immer mit elastischen Fasern (Kernfasern nach Henle) verbunden sind, zeigen dieselben Eigenschaften wie überall, wo sie vorkommen. Sie schrumpfen bei der Berührung mit Säuren oder Alkalien zusammen, lösen sich aber erst bei der Erwärmung.

Diese einzelnen Gewebselemente, namentlich die beiden zuerst genannten in der mittleren Haut vereinigten Fasern möglichst zu trennen und für sich zu untersuchen, habe ich mir zur Aufgabe gemacht. Die Arbeit zerfällt demnach in folgende Abtheilungen:

1) Untersuchung der durch Wasser ohne Anwendung der Siedhitze aus den Arterienhäuten ausziehbaren Bestandtheile; 2) Untersuchung der in Wasser nicht gelösten Bestandtheile der contractilen Fasern; 3) Untersuchung der elastischen Fasern

*) Allgemeine Anatomie. 1841. S. 500.

der Arterienhäute, mit Vergleichung der elastischen Fasern anderer Organe.

1. Untersuchung der durch Wasser ohne Anwendung der Siedhitze aus den Arterienhäuten ausziehbaren Bestandtheile.

Die Fasern der mittleren Arterienhaut einer frischen Ochsen-Carotis wurden mit destillirtem Wasser, erst kaltem, dann warmem (40° C.), mehrfach ausgewaschen und ausgepreſst. Das klare Extract zeigte schwach alkalische Reaction, wurde durch Kochen nicht getrübt, durch eine geringe Menge Essigsäure stark gefällt, welcher Niederschlag sich in einer gröfseren Menge Essigsäure leicht löste und dann von Kaliumeisencyanür von neuem gefällt wurde. Die von dem durch Essigsäure entstandenen Niederschlage abfiltrirte schwach saure Flüssigkeit schied beim Kochen wenige weifse Flocken coagulirten Eiweifses ab. Die zurückbleibende Lösung wurde nicht mehr durch Kaliumeisencyanür gefällt. Sie enthielt noch etwas organische Substanz und Salze, was sich beim Eindampfen zeigte.

Der durch Essigsäure fällbare, im Ueberschufs wieder lösliche Stoff gab sich durch sein Verhalten zu anderen Säuren und Metallsalzen, so wie seine Coagulirung durch Kälberlab als Käsestoff zu erkennen.

Wurde einer Portion des wässerigen Auszuges der Carotisfasern etwas Milchzucker zugesetzt und diese zur Hälfte der freiwilligen Gährung überlassen, während der anderen Hälfte ein Stückchen Kälberlab zugethan wurde, so war bei einer Wärme von 30° C. nach 7 Stunden durch den Kälberlab sämmtlicher Käsestoff ausgeschieden, während in der anderen Hälfte nach 14 Stunden erst ein Theil des Käsestoffes niedergeschlagen war.

Auch bedeckte sich der Auszug der Arterienfasern beim Abdampfen mit einem Häutchen, wie alle Käsestofflösungen.

Vom Globulin, Simon's Käsestoff des Blutes, unterscheidet

sich dieser Käsestoff dadurch, dafs er in der Hitze nicht gerinnt wie das Globulin. Auch enthält er, wie das Globulin des Blutes immer, keine Spur von Hämatin.

Aehnlich wie der wässerige Auszug der Carotisfasern verhielt sich der aus den Fasern der Aorta des Ochsen bereitete, nur die Menge der in Wasser gelösten Bestandtheile, besonders das Caseïn, war geringer. Aber nicht blofs die mittlere Haut zeigte diesen merkwürdigen Caseïngehalt, sondern auch die äufsere Zellgewebshaut, jedoch in viel geringerem Grade.

Menschliche Arterien, Carotis, Aorta, Femoralis, enthielten ebenfalls viel durch Wasser lösliches Caseïn neben einer geringen Menge Eiweifs und Salzen und, wie bei den Ochsenarterien, gab die nur eine geringe Menge contractiler Fasern enthaltende Aorta bedeutend weniger Caseïn, als die Carotis und Art. femoralis, deren mittlere Haut fast nur aus contractilen Fasern besteht.

Zur Bestimmung der Menge dieses Käsestoffes und der übrigen in dem wässerigen Extract enthaltenen Bestandtheile wurden folgende Versuche gemacht :

1) Zwei Portionen der Fasern der mittleren Haut einer ganz frischen Ochsencarotis wurden gewogen, die eine zur Bestimmung der trocknen Substanz, die andere zur Bestimmung der in Wasser löslichen Bestandtheile verwendet.

0,430 Grm. bei 120° C. getrocknet gaben 0,132 Grm. trockne Substanz, d. i. 30,69 pC.

0,530 Grm. wurden erst mit kaltem, dann mit warmem Wasser von 40° C. mehrere Male ausgewaschen und ausgepreſst, das Extract filtrirt, dann die Fasern selbst auf das gewogene Filtrum gebracht und ausgewaschen. Der Rückstand wurde getrocknet und gewogen. Seine Menge betrug 0,100 Grm. Die angewandten 0,530 Grm. entsprechen (nach der ersten Bestimmung berechnet) 0,162 Grm. trockner Substanz. Von diesen waren 0,100 Grm. in Wasser unlöslich und 0,062 Grm.

gelöst, d. i. 38,27 pC. der trocknen Substanz der Ringfasern der Carotis sind in Wasser löslich.

Zur Bestätigung dieser sehr auffallenden Menge von in Wasser löslichen Bestandtheilen wurden noch zwei Versuche gemacht :

2) 0,185 Grm. der Ringfasern einer anderen Ochsencarotis gaben 0,053 Grm. trockne Substanz, d. i. 28,65 pC.

0,552 Grm. Ringfasern derselben Carotis wurden mit Wasser auf die angegebene Weise ausgewaschen. Der trockne, in Wasser unlösliche Rückstand betrug 0,095 Grm. Nun geben 0,552 Grm. der frischen Fasern, nach der ersten Bestimmung der trocknen Substanz zu 28,65 pC. berechnet, 0,157 Grm. trockne Substanz. Von diesen sind 0,095 in Wasser unlöslich, folglich 0,062 Grm. oder 39,49 pC. in Wasser gelöst.

3) Von den Ringfasern einer dritten Ochsencarotis wurden 1,234 Grm. bei 120° C. getrocknet. Es blieben 0,335 Grm. trockne Substanz = 27,14 pC.

Von derselben Carotis wurden 1,592 Grm. Ringfasern mit kaltem Wasser mehrere Male ausgewaschen. Sie verloren dabei von den festen Bestandtheilen, die (zu 27,14 pC. berechnet) gleich 0,432 Grm. sind, 0,159 Grm., d. i. 36,80 pC. der trocknen Substanz.

Die etwas geringere Menge von in Wasser löslichen Bestandtheilen bei diesem Versuche mag darin ihren Grund haben, dafs zum Auswaschen nur kaltes Wasser genommen wurde.

Zur Bestimmung der in Wasser gelösten Stoffe wurde das Extract von dem unter 1) beschriebenen Versuche, welches 0,062 Grm. fester Bestandtheile gelöst enthielt, durch Eindampfen etwas concentrirt, dann mit einem Tropfen Essigsäure versetzt, so dafs schwach saure Reaction eintrat, wodurch der Käsestoff gefällt wurde. Seine Menge betrug nach dem Filtriren und Trocknen 0,034 Grm., das ist 20,98 pC. der festen Be-

standtheile der Ringfaserhaut und mehr als die Hälfte der in Wasser löslichen Stoffe.

Die von dem Käsestoff abfiltrirte Lösung wurde zur Bestimmung des Eiweifses gekocht, worauf die abgeschiedenen Flocken abfiltrirt wurden. Dieselben betrugen nach dem Trocknen 0,012 Grm., d. i. 7,40 pC. der festen Bestandtheile der Ringfasern.

Die abfiltrirte Flüssigkeit, welche von den 0,062 Grm. fester Bestandtheile noch 0,016 Grm. enthalten mufste, nachdem Käsestoff und Eiweifs aus derselben entfernt waren, wurde zur Trockne abgedampft und gelinde geglüht. Es blieben zurück 0,004 Grm. feuerbeständige Salze, d. i. 2,46 pC. der festen Bestandtheile der Fasern.

Der feuerbeständige Rückstand in gröfserer Menge dargestellt wurde zusammengesetzt gefunden aus Verbindungen von Natron (mit sehr wenig Kali) und Chlor, Phosphorsäure und etwas Schwefelsäure.

Die organische Substanz, welche aufser Käsestoff und Eiweifs noch in dem wässerigen Extract enthalten ist, wurde in gröfserer Menge dargestellt. Aether löste aus derselben keine Spur von Fett. Alkohol eine geringe Menge einer nach Fleischbrühe riechenden, bräunlichen Substanz. Der Rückstand löste sich bis auf einige Flocken in Wasser, welche sich in Essigsäure lösten und durch Kaliumeisencyanür wieder gefällt wurden und wahrscheinlich aus einem Ueberbleibsel von Eiweifs oder Käsestoff bestanden. Die wässerige Lösung der übrigen organischen Substanz wurde durch Essigsäure und Kaliumeisencyanür nicht verändert, durch Gerbsäure, neutrales und basisch essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul gefällt.

Die geringe Menge dieser Stoffe erlaubte keine genauere Untersuchung derselben, namentlich konnte auch die Prüfung auf Kreatin und Kreatinin, welche Stoffe Liebig in der Fleisch-

flüssigkeit als constant vorhanden nachwiefs und denen er eine grofse Bedeutung für den Organismus zuschreibt, nicht ausgeführt werden. Ich behalte mir vor, diefs bei einer Untersuchung bedeutend gröfserer Quantitäten zu bestimmen.

Die bisher beschriebenen Versuche wurden alle mit den Ringfasern der Ochsencarotis, welche zum gröfsten Theile aus contractilen Fasern bestehen, angestellt. Die Untersuchung der aus gröfstentheils elastischen Fasern bestehenden mittleren Haut der Brustaorta des Ochsen ergab folgende Resultate:

1) Zur Bestimmung der trocknen Substanz der Ringfasern der Aorta wurden 1,621 Grm. derselben getrocknet. Der Rückstand betrug 0,522 Grm., d. i. 32,20 pC.

Von demselben Theile der Aorta wurden 1,095 Grm. Ringfasern mit kaltem und warmem Wasser vielfach ausgewaschen. Der trockne Rückstand der Fasern betrug 0,272 Grm. Von den festen Bestandtheilen der Ringfasern, welche (zu 32,20 pC. berechnet) gleich 0,352 Grm. sind, waren also in Wasser gelöst 0,080 Grm., d. i. 23,13 pC.

2) Von einer anderen Ochsenaorta wurden 1,200 Grm. der Ringfasern getrocknet. Es blieben 0,320 Grm. feste Bestandtheile, d. i. 26,66 pC.

Von derselben Aorta wurden 10,820 Grm. Ringfasern genommen und mit kaltem und warmem Wasser vielfach ausgewaschen, ausgepreſst und getrocknet. Es blieben 2,382 Grm. feste Bestandtheile. Die 10,820 Grm. enthalten (auf 26,66 pC. berechnet) 2,884 Grm. feste Bestandtheile. In Wasser gelöst waren also 0,502 Grm., d. i. 17,41 pC. der trocknen Substanz der Ringfasern.

Der Gehalt dieses Extractes an Käsestoff betrug 0,209 Grm., d. i. 7,24 pC. der festen Bestandtheile der Ringfasern der Aorta.

Es fällt auf, dafs die Ringfasern der Aorta so viel weniger in Wasser lösliche Bestandtheile enthalten als die der Carotis, indem aus der Aorta nur 23,13 pC. und 17,41 pC. der festen

Bestandtheile gelöst wurden, während in dem Extract der Carotisfasern 38,27, 39,49 und 36,80 pC. enthalten waren.

Es beweist diefs Verhältnifs, dafs die contractilen Fasern, welche in der Carotis vorwalten, gewisse in Wasser lösliche Bestandtheile enthalten müssen, welche den elastischen Fasern der Aorta nicht zukommen und zwar führt uns die Analyse hier auf den Käsestoff. Dieser bisher in keinem *Gewebe* in irgend erheblicher Menge gefundene Stoff *), welcher in dem Carotisextract in verhältnifsmäfsig viel gröfserer Menge enthalten ist, als in dem Auszug der nur wenige contractile Fasern enthaltenden Aorta, ist es sicherlich, welcher die schon in ihrer Form von den organischen Muskelfasern unterschiedenen contractilen Arterienfasern auch chemisch auszeichnet. Uebrigens bestehen dieselben, wie unten gezeigt werden wird, auch aufser dem Käsestoff aus einer proteïngebenden Substanz, wie die Muskelfasern.

Ich habe zur Vergleichung viele Gewebstheile auf Käsestoff untersucht, gestreifte und glatte Muskelfasern, elastische Fasern des Ligam. nuchae, Zellgewebsfasern, habe aber, obgleich Zellgewebe und Ligam. nuchae Spuren von Käsestoff enthielten, nie eine dem Gehalt der Arterienwandungen an Käsestoff nur einigermaafsen vergleichbare Quantität finden können. Die Venenhäute dagegen, welche den Arterienhäuten sehr ähnlich zusammengesetzt sind, namentlich auch dieselben eigenthümlichen contractilen Fasern enthalten, liefern beim Ausziehen mit Wasser auch eine entsprechende Menge Käsestoff. Somit stehe ich nicht an, den Gehalt der Arterien- und Venenhäute an Käsestoff den contractilen Fasern derselben zuzuschreiben. Dafs sich die menschlichen Arterien und Venen, die des Kalbes, des Schafes

*) Das Globulin der Fasern der Krystalllinse, welches Simon zum Käsestoff rechnet, halte ich, wie Berzelius und Lehmann, für einen eigenthümlichen Stoff.

denen des Ochsen ganz gleich verhalten, wurde durch mehrere Versuche bewiesen. Zur quantitativen Bestimmung wurden menschliche Arterien nicht verwandt, weil sie nie so frisch erhalten werden konnten, wie die der Thiere.

Der Gedanke könnte nahe liegen, es sey diefs Caseïn der Blutgefäfswandungen nichts Anderes als aufgelöstes Globulin der Blutkörperchen, das bekanntlich dem Käsestoff sehr nahe steht, welches in die Blutgefäfswandungen infiltrirt und daselbst in Caseïn verändert wäre.

Ohne durch directe Beweise diese Ansicht beseitigen zu können, erinnere ich, abgesehen von anderen Unwahrscheinlichkeiten dieser Hypothese, nur daran, dafs in den Blutkörperchen das Globulin mit dem Hämatin immer so eng verbunden vorkommt, dafs man bisher noch nicht im Stande gewesen ist, beide vollständig von einander zu trennen, wogegen in dem Caseïn der Arterien auch nicht die geringste Spur von Hämatin enthalten ist.

Zur besseren Uebersicht der Resultate der beschriebenen Analysen folgt eine Zusammenstellung derselben. Die in dieselbe aufgenommene Bestimmung der Aschenmenge der Carotisfasern war folgende :

0,848 Grm. getrockneter Ringfasern der Ochsencarotis wurden bei gelinder Glühhitze verbrannt. Es blieben 0,030 Grm. Asche, welche aus 0,020 Grm. in Wasser löslichen Bestandtheilen (phosphorsaures, schwefelsaures Natron und Chlornatrium) und 0,010 Grm. in Wasser unlöslichen Stoffen (kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk) bestand. Diese Bestimmung der in Wasser löslichen Salze stimmt mit der oben angegebenen sehr nahe überein, indem jene 2,46 pC. der festen Bestandtheile, diese 2,34 pC. ergiebt.

100 Theile der frischen Ringfasern der Arterien enthielten :

	Carotis			Aorta thorac.	
	I.	II.	III.	I.	II.
Wasser	69,31	71,35	72,86	67,80	73,34
Feste Bestandtheile	30,69	28,65	27,14	32,20	26,66.

100 Theile der festen Bestandtheile der Carotisfasern enthielten:

		I.	II.	III.
In Wasser unlösliche Bestandtheile der Fasern	60,66	61,73	60,51	63,20
Salze in Wasser unlöslich	1,07			
Käsestoff	20,98	38,27	39,49	36,80
Eiweifs	7,40			
Extractivstoffe	7,43			
Salze in Wasser löslich	2,46			

100 Theile der festen Bestandtheile der Ringfasern der Aorta thoracica enthielten:

	I.	II.
In Wasser unlösliche Bestandtheile	76,87	82,59
In Wasser lösliche Bestandtheile	23,13	17,41
Davon Käsestoff		7,24.

2. Ueber die in Wasser unlöslichen Bestandtheile der contractilen Fasern der Arterien.

Die Fasern der mittleren Haut einer Ochsencarotis, welche mit kaltem und warmem Wasser vollständig ausgezogen waren, wurden zur Hälfte ½ Stunde lang mit Essigsäure gekocht, zur anderen Hälfte mit mäfsig verdünnter Kalilauge bei einer Temperatur von 50° C. ½ Stunde lang digerirt.

In der von den Fasern abfiltrirten Essigsäure brachte Kaliumeisencyanür einen reichlichen Niederschlag hervor, eine Reaction, welche wir nur als von einer sogenannten Proteïnsubstanz herrührend kennen.

Der von den Fasern abfiltrirten Kalilauge wurde Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction zugesetzt. Es entstand ein starker weifser Niederschlag, welcher abfiltrirt und mit Salpeter-

säure übergossen und erhitzt sich citronengelb färbte und bei Zusatz von Ammoniak sich mit dunkelgelber Farbe als xanthoproteïnsaures Ammoniak löste. Ueberhaupt zeigte dieser Niederschlag sich ganz wie der Körper, welcher durch die gleiche Behandlung von Faserstoff oder Eiweifs erzeugt wird.

Die zurückgebliebenen Fasern, welche von Essigsäure und Kalilauge nicht verändert waren, zeigten bei der mikroskopischen Untersuchung sich ganz aus feinen elastischen Fasern bestehend, welche in der Ringfaserhaut der Carotis den contractilen und Zellgewebsfasern beigemischt sind. Von letzteren war keine Spur übrig geblieben.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dafs, da die Zellgewebsfasern aus leimgebendem Gewebe bestehen, die contractilen Fasern es seyn müssen, von welchen der bedeutende Gehalt an Proteïnsubstanz in der essigsauren und alkalischen Lösung herrührt.

Aber auch dadurch wird bewiesen, dafs eine in geformtem Zustande sich befindende Proteïnsubstanz zwischen den elastischen Fasern und Zellgewebsfasern der Arterienhäute sich befindet, dafs selbst nach Tage langem Kochen der vorher ganz vollkommen von allen löslichen Theilen mit kaltem und lauwarmem Wasser befreiten Arterienfasern, in dem Decocte sich immer neue Mengen Proteïnsubstanz auflösen, so dafs selbst nach 76stündigem Kochen und nachdem das Decoct inzwischen mehrere Male abgegossen und reines Wasser an seine Stelle gebracht war, doch eine nicht zu verkennende Menge von einer durch Essigsäure fällbaren, im Ueberschufs derselben wieder löslichen und von Kaliumeisencyanür von Neuem fällbaren Substanz in dem Decocte neben dem Leim der Zellgewebs- und elastischen Fasern vorgefunden wurde, ein Umstand, welcher, wie nachher umständlicher gezeigt werden wird, die Bestimmung des Leims des elastischen Gewebes nicht wenig erschwert.

Nicht allein aus den Fasern der Ochsencarotis, sondern aus vielen gröfseren und kleineren Arterien desselben Thieres, des Kalbes, des Schafes und endlich auch des Menschen konnte auf die angegebene Weise die Proteïnsubstanz nachgewiesen werden und zwar stellte sich, wenn auch nur durch ungefähre Bestimmungen, deutlich heraus, dafs die Aorta und die aus vorzugsweise elastischen Fasern bestehenden gröfseren Gefäfsstämme eine viel geringere Ausbeute an Proteïnsubstanz gaben, als die kleineren Arterien, in denen nach mikroskopischen Untersuchungen die contractilen Fasern vorwalten.

So wünschenswerth eine Elementaranalyse dieser die contractilen Arterienfasern bildenden mit dem Caseïn derselben verbundenen Substanz ist, so mufs vor der Hand doch von einer solchen abgestanden werden, da eine Trennung der contractilen Fasern von den übrigen Fasern der Arterienhäute nicht ausführbar ist. Eine Elementaranalyse aber der sämmtlichen mit einander vermischten Bestandtheile der Arterienhäute, wie sie Scherer *) ausführte, möchte von untergeordneter Bedeutung seyn.

3. Ueber die elastischen Fasern im Allgemeinen und die der Arterien insbesondere.

Dafs die elastischen Fasern den leimgebenden Geweben zuzurechnen seyen, hat Eulenberg **) gezeigt. J. Müller ***) untersuchte den Leim derselben genauer und giebt folgende Eigenschaften derselben an: „Der Leim vom elastischen Gewebe nähert sich mehr dem Knorpelleim als dem gewöhnlichen Leim. Er wird nämlich von essigsaurem Blei getrübt, von Essigsäure sehr stark getrübt, durch Zusatz von Alaun oder

*) Diese Annalen Bd. XL, S. 1.

**) De tela elastica. Diss. inaug. Berol. 1836.

***) Pogg. Ann. Bd. 38. 1836. S. 311 bis 313.

schwefelsaurer Thonerde wird er gefällt und von schwefelsaurem Eisenoxyd kaum getrübt. Der Niederschlag von schwefelsaurer Thonerde löste sich in überschüssiger schwefelsaurer Thonerde nicht."

Weitere Untersuchungen über den Leim des elastischen Gewebes besitzen wir nicht. Dagegen haben Mulder und Donders*) in neuester Zeit behauptet, das elastische Gewebe sey den leimgebenden gar nicht zuzurechnen. Der Leim, welchen Eulenberg erhalten, stamme von beigemischtem Zellgewebe her. Dafs diese durch Beweise gar nicht unterstützten Zweifel an der Richtigkeit der Eulenberg'schen und Müller'schen Beobachtungen durchaus ungerechtfertigt sind, davon habe ich mich vielfach überzeugt.

Eine Elementaranalyse der elastischen Fasern des Ligam. nuchae eines Ochsen stellte Tilanus **) an. Er fand in 100 Theilen C 55,65, H 7,41, N 17,74 und O 19,20 und construirte aus diesen Zahlen die Formel C_{52} H_{80} N_{14} O_{14}, welche er durch die Analyse der Verbindung des elastischen Gewebes mit Chlor bestätigt fand.

Der Darstellung eines reinen Leims aus den elastischen Fasern stehen grofse Schwierigkeiten im Wege. Dieselben beruhen eines Theils darauf, dafs man, wie ich schon oben andeutete, beim Kochen der elastischen Gewebe (besonders der Arterienhäute, aber auch des Ligam. nuchae und anderer Bänder) immer nur einen durch Zellgewebsleim und aufgelöste Proteïnsubstanzen verunreinigten Leim der elastischen Fasern erhält, selbst wenn man das Kochen Tage lang fortsetzt und das Decoct inzwischen mehrere Male abgiefst und durch reines Wasser ersetzt; anderen Theils wird die Bereitung eines constante Reactionen zeigenden Leimes dadurch sehr erschwert, dafs ein

*) Versuch einer physiol. Chemie von Mulder. 7. Lief. S. 594.

**) Ebendas. S. 595.

aufserordentlich langes, mehrere Tage ununterbrochen fortzusetzendes Kochen der elastischen Fasern, oder ein Behandeln derselben mit Wasser bei einer die Siedehitze bei weitem übersteigenden Temperatur zum Lösen derselben nothwendig ist, durch diese Behandlung aber eine allmählige Veränderung der Eigenschaften des Leimes eintritt, wie wir diefs beim gewöhnlichen Leim schon kennen, so dafs spätere Decocte ein und derselben Substanz andere Reactionen zeigen als frühere.

Die bisherigen Resultate meiner noch nicht beendeten Versuche *) über den Leim des elastischen Gewebes sind kurz folgende:

1) Ein reiner Leim der elastischen Fasern kann nur erhalten werden, wenn vor dem Kochen aus denselben alle zellgewebs- und proteïngebenden Fasern entfernt sind, wie diefs z. B. durch Behandeln mit Kalilauge geschehen kann. Aus so behandelten elastischen Fasern des Ligam. nuchae und der Aorta des Ochsen konnte ich durch 60stündiges Kochen kaum eine Spur einer durch Gerbsäure fällbaren Materie lösen, während dieselben sich nach 30stündigem Behandeln mit Wasser bei einer Temperatur von 160° C. vollständig zu einer bräunlichen, stark nach Leim riechenden, durch Gerbsäure stark fällbaren, nicht gelatinirenden Flüssigkeit lösten, welche die unter No. 3 angegebenen Reactionen zeigte.

2) Die Fällungen oder Trübungen des Leims des elastischen Gewebes, welche J. Müller durch Essigsäure, essigsaures Bleioxyd, Alaun und schwefelsaure Thonerde erzeugte, habe ich nur bei Vermischung des Leims mit Proteïnsubstanzen erhalten. Der durch Essigsäure entstandene Niederschlag löste sich im Ueberschufs derselben, wie Käsestoff und wurde durch Kaliumeisencyanür wieder gefällt. Wurde die Leimlösung von dem

*) Eine ausführliche Beschreibung der Versuche siehe in meiner oben angeführten Dissertation.

durch Essigsäure entstandenen Niederschlag abfiltrirt, so trat keine der anderen Reactionen mehr ein. Ebenso nicht, wenn der Leim angewandt wurde, welcher aus elastischen Fasern gewonnen war, die vorher durch Kalilauge von allen Proteïnsubstanzen befreit waren.

3) Die constantesten Reactionen des reinen Leims der elastischen Fasern sind die, dafs derselbe durch Gerbsäure, Pikrinsalpetersäure, Chromsäure, Jodtinctur und Sublimat gefällt wird, die Reagentien dagegen, welche in dem Chondrin Fällungen erzeugen, denselben nicht verändern. Alkohol und Chlorwasserstoff fällten aus den wenig concentrirten Lösungen ebenfalls Nichts.

Somit mag die Vermuthung gerechtfertigt erscheinen, dafs der Leim des elastischen Gewebes sich dem Glutin anschliefsen, vielleicht mit demselben ganz identisch seyn werde.

Ueber einige Beziehungen des sphäroïdalen Zustandes der Körper; Feuerprobe etc.;

von *Boutigny* (*d'Évreux*).

(Gelesen vor der Academie des Sciences in Paris, den 14. Mai 1849.)

Als im Verlaufe des dritten Jahrhunderts unseres Zeitalters von der Religion Zoroaster's zahlreiche Abfälle stattfanden, wurde ein Concil der Magier berufen, welches über die Mittel berathen sollte, um den wankenden Glauben der Anhänger wieder zu beleben. Indessen 80000 Abtrünnige blieben aufserhalb und beharrten bei ihrer Ungläubigkeit.

Im Jahr 241 befahl Sapor oder Chapour den Magiern, Alles, was in ihren Kräften stehe, zu thun, um diese zu bekehren

und zu dem Glauben ihrer Väter zurückzuführen. Es war zu dieser Zeit als ein Priester des herrschenden Glaubens, Namens Adurabad Mabrasphand sich erbot, die Feuerprobe zu erleiden . . . . . »Er schlug vor, man solle auf seinen nakten Körper 18 Pfund geschmolzenes Kupfer, so wie es aus dem Ofen komme und ganz glühend giefsen, wobei er zur Bedingung machte, dafs im Falle er nicht verletzt werde, die Ungläubigen durch ein so grofses Wunder bekehrt würden. Man sagt, dafs die Feuerprobe mit so viel Erfolg ausgeführt wurde, dafs Alle wieder rechtgläubig wurden.« Der Geschichtsschreiber *) setzt mit einer in derartigen Fällen gewifs erlaubten Miene des Zweifels hinzu : „Man sieht, dafs die Religion Zoroaster's auch ihre Wunder und Legenden hatte.«

Diese Feuerprobe nun, welcher Adurabad Mabrasphand mit so grofsem Erfolg sich ausgesetzt hatte, ist blofs ein leichter und einfacher Versuch, welcher nichts weniger als wunderbar ist.

Ich halte hier einen Augenblick inne, denn ich glaube auf den Lippen der Personen, welche mir die Ehre schenken mich anzuhören, ein ungläubiges Lächeln entstehen zu sehen; dieses für einen der Offenheit baaren Menschen so entmuthigende Lächeln belebt nur den Muth desjenigen, welcher Niemand täuschen will und der sich nach Kräften anstrengt, um sich nicht selbst zu täuschen. Mögen diese Personen mir nur erlauben sie zu versichern, das Wenige, was ich noch vorzubringen habe, ist unwahrscheinlich, aber wahr und dieses genügt. Ich fahre nun fort.

Man weifs, dafs die Anhänger Zoroaster's Feueranbeter waren, welches sie als die Grundlage aller Dinge betrachteten. Diesem berühmten Philosophen schreibt man das heilsame Gebot zu : Im Zweifel enthalte dich.

---

*) Dictionaire historique, critique et bibliographique. T. XXVII, 417.

Zoroaster ist nach der Ansicht vieler Gelehrten einer der gröfsten Moralisten des Alterthums. Nach Voltaire *) ist er nur ein Marktschreier, der in Gegenwart von selbst den am wenigsten gelehrten Philosophen der Jetztzeit eine traurige Rolle spielen würde.

Der französische Philosoph erwähnt indessen eine Thatsache in Bezug auf Zoroaster, welche zu meinem Gegenstand in zu naher Beziehung steht, um sie unerwähnt zu lassen **). »Der Fürst der Magier liefs sich das Kind (Zoroaster) vorführen und wollte es mit dem Schwerte tödten, aber die Hand verdorrte ihm sogleich. *Man warf es in das Feuer, welches sich für ihn in ein Bad von Rosenwasser verwandelte.*« Es versteht sich von selbst, dafs der berühmte Zweifler diese Thatsache als eine Erzfabel betrachtet. Was mich betrifft, so betrachte ich dieselbe, wenn nicht als wahr, doch als wahrscheinlich und möglich. Ich spreche hier nur von dem Feuer, welches nicht verbrennend wirkt.

In Frankreich, in Italien, in England, überall wo ich Gelegenheit hatte von dem sphäroïdalen Zustande der Körper zu sprechen, habe ich Personen angetroffen, welche die Frage mir aufwarfen : Sollte nicht eine Beziehung bestehen zwischen diesen Erscheinungen und derjenigen, welche Menschen darbieten, die baarfufs über noch glühendes, gegossenes Eisen laufen, welche die Hand in geschmolzenes Blei tauchen u. s. w.? Ich habe Jedem geantwortet : Ja, ich glaube, dafs eine nahe Beziehung zwischen allen diesen Thatsachen und dem sphäroïdalen Zustand besteht. Ich meinerseits habe hierauf gefragt : Haben Sie die Thatsache, welche Sie erzählen, selbst gesehen? Und die Antwort war jedesmal verneinend.

Ich gestehe, dafs alle diese Gerüchte und wunderbaren

*) Dictionaire philosophique. T. XIV, p. 180.

**) Ebendas. T. XIV, p. 179.

Erzählungen über die Feuerprobe und unverbrennliche Menschen, welche ich in verschiedenen Büchern *) gelesen hatte und die von den Einen ohne Rückhalt angenommen, von den Andern mit Hartnäckigkeit geläugnet werden, lebhaft meine Neugierde erregt hatten und bei mir eine grofse Neigung entstehen liefsen, alle diese Thatsachen zu bestätigen und dieselben in das Gedächtnifs meiner Zeitgenossen zurückzurufen, denn Alles dieses ist ach! alt, wie die Welt. Nil sub sole novum.

Ich schrieb zuerst an meinen Freund, Dr. Roché, welcher mitten in den Hochöfen des Départ. de l'Eure lebt und Arzt bei einem Theil jener cyclopischen Bevölkerung ist. Ich verlangte von ihm genaue Auskunft.

Alles was er in Erfahrung bringen konnte war, „dafs ein gewisser Laforge, 35 bis 36 Jahre alt, von corpulenter Statur, im Schritt und baarfufs über die frisch gegossenen Gänze gieng". Er hat es aber nicht selbst gesehen. Diefs reichte nicht hin, meine Zweifel zu beseitigen.

Ich wandte mich nun an eine Giefserei in Paris, wo man über mich spottete und mir die Thüre wies. Ich liefs mich nicht weiter hierzu bitten und zog mich niedergeschlagen zurück, indem ich an die Schwierigkeit dachte, eine einzige, selbst sehr einfache Thatsache, zu bewahrheiten.

Später war ich glücklich genug die Bekanntschaft von Hrn. Michel zu machen, welcher mitten in den Hammerwerken der Franche-Comté wohnt. Hr. Michel versprach mir, mit grofser

*) Des erreurs et des préjugés répandus dans les diverses classes de la société. T. XI, p. 183. Dr. Montagne, der gelehrten Welt durch zahlreiche botanische Arbeiten wohl bekannt, hat vor mehr als 40 Jahren eine Abhandlung des Prof. Sementini von Neapel übersetzt, welche von besagtem Phänomen der Unverbrennlichkeit handelte. Man findet in dieser Abhandlung eine grofse Anzahl von Versuchen über das Feuer, von welchen Dr. Montagne mehrmals Zeuge war (Bullet. des sciences médicales, Juillet 1809, p. 5).

Gefälligkeit, diesen Thatsachen nachzuforschen und sie nach Bedürfnifs zu constatiren.

Folgendes ist ein Bruchstück des Briefes, welchen er mir unter dem Datum des verflossenen 26. Märzes schrieb:

„ . . . Wieder zurückgekehrt ermangelte ich nicht mich bei den Arbeitern zu erkundigen, was daran sey (Eintauchen des Fingers in glühenden Eisenguſs) und gewöhnlich lachten sie mir gerade ins Gesicht, was mich indessen nicht abschreckte; endlich auf der Hütte von Magny, bei Lure, wiederholte ich meine Frage an einen Arbeiter, der mir erwiederte, dafs Nichts einfacher sey und um es zu beweisen, strich er mit dem Finger durch den glühenden Strahl, in dem Augenblick, in welchem das Gufseisen aus dem Ofen flofs; ein Angestellter des Hauses wiederholte denselben Versuch ungestraft und ich selbst, durch das Gesehene ermuthigt, that dasselbe..... Ich bemerke Ihnen, dafs bei diesem Versuch keiner von uns den Finger nafs machte.

„Ich beeile mich Ihnen diese Thatsache mitzutheilen, welche mir Ihre Ansichten über den sphäroïdalen Zustand der Flüssigkeit zu unterstützen scheint; denn da die Finger natürlich mehr oder weniger feucht waren, so wird man dieser in sphäroïdalen Zustand übergehenden Feuchtigkeit die momentane Unverbrennlichkeit zuschreiben müssen".

Ich nehme die Ansicht des Hrn. Michel vollkommen an und werde später die Theorie derselben geben. Für mich war die fragliche Thatsache nicht länger zweifelhaft, aber ich konnte dieselbe noch nicht der Academie mittheilen, da ich unabänderlich die Regel befolge, nur solche Thatsachen ihrem Urtheil zu unterbreiten, von denen ich mehrmals Augenzeuge war.

Ich wandte mich von Neuem an verschiedene Giefsereien, welche indessen leider seit längerer Zeit stille standen.

Ich verzweifelte schon diese scheinbar so sonderbare und in der Wirklichkeit so einfache Thatsache bewahrheiten zu können, als ein eigenthümlicher Umstand, der mich täglich mit

Hammerwerken und Giefsereien in Beziehung bringt, mir gestattete ganz, nach Belieben mit glühendem Gufseisen zu experimentiren.

Ich habe folgende Versuche angestellt :

Ich vertheilte oder durchschnitt mit der Hand einen 5 bis 6 Centimeter im Durchmesser enthaltenden Strahl von Gufseisen, der aus dem Stiche kam, unmittelbar darauf habe ich die andere Hand in einen mit glühendem Eisen gefüllten Schöpflöffel getaucht, was in der That erschrecklich anzusehen war. Ich schauderte unwillkührlich; aber eine wie die andere Hand gingen siegreich aus der Probe hervor. Und wenn ich heute mich über irgend etwas erstaune, so ist es, dafs derartige Versuche nicht ganz allgemein bekannt sind.

Man wird gewifs mich fragen, welche Vorsichtsmafsregeln man anzuwenden habe, um sich vor der zerstörenden Wirkung des glühenden Stoffes zu bewahren. Ich antworte : Keine. Ohne Furcht seyn, mit Zutrauen den Versuch anzustellen und die Hand schnell, doch nicht zu sehr, in das völlig geschmolzene Eisen zu tauchen.

Wenn man andererseits den Versuch mit Furcht anstellte und mit zu grofser Schnelligkeit operirte, so könnte man die rückstofsende Kraft überwinden, welche die glühenden Körper besitzen und so eine Berührung mit der Haut erzeugen, welche dadurch in einen leicht begreiflichen Zustand überginge.

Um die Gefahr einzusehen, welcher man durch ein zu rasches Eintauchen der Hand in geschmolzenes Eisen sich aussetzt, braucht man sich nur zu erinnern, dafs der Widerstand dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional ist und in einer compacten Flüssigkeit, wie das geschmolzene Eisen, wächst der Widerstand gewifs noch in einem gröfseren Verhältnisse.

Der Versuch gelingt besonders bei etwas feuchter Haut und der unwillkührliche Schrecken, dem man bei Gegenwart dieser Feuermassen unterworfen ist, versetzt fast immer den

ganzen Körper in jenen zum Gelingen so nothwendigen Zustand von Feuchtigkeit. Wenn man indessen einige Vorsichtsmafsregeln anwendet, wird man wahrhaft unverwundbar.

Folgendes ist mir am besten gelungen : Ich reibe mir die Hände mit Seife, so dafs diese eine glatte Oberfläche erhalten und tauche hierauf, in dem Moment des Versuchs, die Hand in eine kalte, mit schwefliger Säure gesättigte Lösung von Salmiak, oder auch blofs in salmiakhaltiges Wasser oder, wenn dieses nicht da ist, in kaltes Wasser.

Regnault *), welcher sich mit dieser Frage beschäftigt hat, sagt : »Die Leute, welche sich ein Geschäft daraus machen mit Feuer zu operiren und dasselbe in den Mund zu nehmen, wenden manchmal ein Gemenge aus gleichen Theilen von Schwefelgeist, Salmiak, Rosmarinöl und Zwiebelsaft an.« Lauter flüchtige Substanzen, wie man sieht, welche durch Verdampfen eine gewisse Wärmemenge latent machen.

Ein auf den Glashütten gewöhnlicher Versuch, welchen mir Hr. Dumas mittheilte, findet hier seine natürliche Stelle. Er besteht darin, in einen mit Wasser gefüllten Eimer eine geschmolzene Glasmasse zu giefsen und dieselbe, obwohl glühend, mit beiden Händen zu kneten.

Bei diesem Versuch lassen sich zwei Zeitpunkte gut unterscheiden : in dem ersten ist die Glasmasse mitten in dem Wasser isolirt; in dem zweiten ist dieselbe mit einer festen, durchsichtigen Glasschichte bedeckt, durch welche man die glühende Masse sehen kann. Der erste Zeitpunkt dauert nur sehr kurz und nur während des zweiten kann man ungestraft das geschmolzene Glas kneten. Dieser Versuch, setzte Hr. Dumas hinzu, ist seit undenkbarer Zeit bekannt; es wurde zuerst von Bellani erwähnt, dafs die Glasmasse kein Zischen

*) P. Regnault, Entretiens sur la Physique. Tom. XI, p. 101, édit. de 1737.

oder Zeichen von Kochen bewirkt, la quale acqua rimmane tranquilla come ponendovi un pezzo di ghiaccio *).

Suchen wir nun die rationelle Erklärung dieser Thatsachen.

Die Formel m c t giebt die in irgend einem Körper enthaltene Wärmemenge an.

Es sey m die Masse ausgedrückt in Kilogrammen;

c die specifische Wärme des Körpers;

t seine Temperatur.

Aber hier mufs man von dem Factor m abstrahiren, weil zwischen der Hand und dem geschmolzenen Metall keine Berührung stattfindet und weil der Versuch keinen Unterschied zeigt, mag er nun mit 10 Kilogrm. Gufseisen oder mit 1000 Kilogrammen angestellt werden. Das Gefühl, welches man empfindet, ist in dem einen, wie in dem anderen Falle dasselbe und man begreift diefs leicht, *wenn man die Repulsivkraft der glühenden Oberflächen kennt, welche sich der Berührung irgend eines Körpers widersetzt.*

Der Finger der Hand findet sich demnach mitten in der geschmolzenen Masse isolirt und wird hierdurch vor der zerstörenden Wirkung des glühenden Körpers geschützt. Ich wiederhole es, man mufs von der Masse abstrahiren.

Es bleiben die Factoren c t. Ich werde annehmen und die Annäherung ist hinreichend, dafs der Werth von c = 0,15 und der von t = 1500° ist, die Temperatur des geschmolzenen Gufseisens; nun ist das Product $1500° \times 0{,}15 = 225$.

Die Epidermis befindet sich demnach nur in Gegenwart von 225 Calorien. Gewifs ist diefs eine ansehnliche Wärmemenge, sie ist aber zu grofs, wie man sehen wird.

Zwischen der Hand und dem Metall findet keine Berührung statt; diese Thatsache ist für mich bestimmt erwiesen,

*) Giornale di fisica di Pavia, anno 1816, p. 225.

wenn keine Berührung stattfindet, so kann die Erhitzung nur durch Strahlung stattfinden und diese ist, wie man anerkennen muſs, enorm. Wenn aber die Strahlung durch Reflexion aufgehoben wird und dieſs ist der Fall, so ist sie wie nicht vorhanden und somit findet sich der Ansteller des Versuchs, so zu sagen, unter normalen Verhältnissen.

Ich glaube schon vor längerer Zeit nachgewiesen zu haben, daſs das Wasser im sphäroïdalen Zustande die sonderbare Eigenschaft besitzt, die strahlende Wärme zu reflectiren *), und daſs die Temperatur desselben niemals die des Kochpunktes erreicht, woraus sich ergiebt, daſs der feuchte Finger oder die Hand nicht auf die Temperatur von 100° erwärmt werden können, da der Versuch nicht lange genug dauert, um die vollständige Verdampfung der Feuchtigkeit zuzulassen.

Um diese Punkte zusammenzufassen, sage ich : Durch Eintauchen der Hand in ein geschmolzenes Metall wird sie isolirt, die sie bedeckende Feuchtigkeit geht in sphäroïdalen Zustand über, reflectirt die strahlende Wärme und erwärmt sich nicht auf den Siedepunkt. Dieſs ist Alles.

Ich hatte demnach Recht, wenn ich im Anfange sagte, daſs dieser scheinbar so gefährliche Versuch in der Wirklichkeit fast unbedeutend ist.

Ich habe denselben häufig mit Blei, Bronze etc. stets mit demselben Erfolg wiederholt.

Wer sich des Versuchs erinnert, in welchem eine glühende Masse von Silber oder Platin in Wasser getaucht wird, wird denselben nun leicht verstehen. In dem ersten entfernt sich das Wasser von derselben, so daſs diese wie in eine krystallene

*) Nouvelle branche de physique, ou Études sur les corps à l'état sphéroïdal, p. 24 et 132. Ferner meine beiden Briefe an die Academie vom 14. und 21. Juli 1845. An den angeführten Stellen findet man die Erklärung dieser Erscheinungen.

Hülle eingeschlossen erscheint; in dem zweiten ist es das flüssige Metall, welches sich von der feuchten Hand entfernt. Im ersten ist ferner das Metall thätig und das Wasser passiv, in dem zweiten dagegen ist die feuchte Hand thätig und das geschmolzene Metall passiv. Es ist derselbe Versuch, nur umgekehrt und beide machen nur einen einzigen aus; es ist die Rückwirkung gleich der Wirkung, es ist endlich die einfachste der Gleichungen $ab = ba$.

Ich spreche nicht von der Einführung einer brennenden Kerze in den Mund und von vielen anderen Versuchen, ähnlicher Art; es sind diefs der Beachtung der Academie unwürdige Spielereien.

Nach Verlauf von 10 Jahren war es mir daher vergönnt Eis in einem weifsglühenden Ofen zu erzeugen und mich ungestraft in glühendem Gufseisen zu baden und Alles dieses den Gesetzen gemäfs, welche die Körper im sphäroïdalen Zustande befolgen.

Läugne man nun, wenn man will, die grofse Wichtigkeit, welche ein gründliches Studium des sphäroïdalen Zustandes der Körper besitzt; läugne man nun, wenn man will, die Rolle, welche dieser Molecularzustand früher oder später in der Wissenschaft zu spielen berufen ist, ich werde mich wenig darum bekümmern.

Ich habe früher erwähnt, dafs man Spuren des sphäroïdalen Zustandes in der Bibel finde. Die von Adurabad Mabrasphand angeführte Thatsache (und ich hätte viele andere hinzufügen können) scheint zu zeigen, dafs das Alterthum ausgedehntere Kenntnisse über die Wärme hatte, als wir diefs vermuthen. Es wufste vielleicht Nichts von den kleinen Dingen, wie z. B. die tausendstel Grade, aber es kannte gewifs die grofsen Wirkungen.

Es ergiebt sich noch aus dieser Mittheilung, dafs eine gewisse Anzahl historischer Angaben, welche als fabelhaft betrachtet

werden, wahr seyn könne und dafs die alten Philosophen wahrscheinlich viele Dinge wufsten, von welchen wir keine Kenntnifs haben. Ein wenig mehr Achtung vor ihnen, etwas weniger Bewunderung für uns, wäre nicht übel.

Ich schliefse diese Mittheilung, für welche ich die wohlwollende Nachsicht der Academie wiederholt in Anspruch nehme, indem ich an die auffallende und unerwartete Analogie erinnere, welche zwischen dem lebenden und dem in sphäroïdalen Zustande befindlichen Molecül besteht; es ist die Beständigkeit der Temperatur, wie sehr diese auch in dem umgebenden Mittel wechseln mag.

So kann der Mensch in Umgebungen leben, welche zwischen — 30° und + 40° schwankt, ohne dafs seine eigene Temperatur dadurch verändert wird. Man weifs, dafs der Mensch während einer kurzen Zeit selbst die extremen Temperaturen von — 60° und + 150° aushalten kann, wobei seine eigene sich nicht ändert. Man weifs, dafs der Polarbewohner, wie der Mensch in dem brennenden Klima unter der Linie oder in den glücklichen tropischen Ländern dieselbe Temperatur besitzt, oder dafs, wenn ein Unterschied stattfindet, derselbe nur innerhalb sehr enger Grenzen eingeschlossen ist.

Nimmt man nun einen Tropfen Wasser und wirft ihn in eine auf 142° erhitzte Schale, so wird derselbe sogleich eine Temperatur von 98° annehmen und dieselbe behalten, wenn man auch immer die Temperatur der Schale auf beliebige, über dem angegebenen Punkte liegende Temperaturen erhitzen mag.

Dieser stabile Gleichgewichtszustand der Körper in sphäroïdalem Zustande wird eines Tages, wie ich glaube, was die Wärme betrifft, zur Erklärung eines der gröfsten Geheimnisse der Schöpfung, der Schöpfung*) selbst, beitragen.

*) Wenn Gott es dem menschlichen Geist erlaubt hat in die Tiefen dieses bis jetzt undurchdringlichen Geheimnisses einzudringen.

Man sieht von vornen herein ein, dafs eine Flüssigkeit, deren Temperatur unveränderlich ist, welches auch die Schwankungen in der Temperatur der umgebenden Körper seyen, zur Entwicklung äufserst geeignet ist. Das letzte drückt meinen ganzen Gedanken aus, ohne ihn auszuführen.

Ueber das Atomgewicht des Lanthan's und Didym's; von *C. Marignac* *).

In einer früheren Abhandlung **) habe ich angeführt, dafs man leicht aus den gemengten Oxyden des Cerit's reines Ceroxyd erhalten könne, indem man dieselben zuerst mit sehr verdünnter Salpetersäure und hierauf mit concentrirter Säure behandelt, welche die letzten Spuren von Lanthan und Didym entzieht. Die Oxyde der beiden letzten Metalle erhält man auf ähnliche Weise in reinem Zustande, wenn man die durch Behandlung mit der sehr verdünnten Salpetersäure erhaltene Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand glüht und von Neuem in Salpetersäure löst, welche mit wenigstens ihrem 200fachen Gewicht Wasser verdünnt ist.

Die Trennung der beiden Oxyde von einander bietet indessen eine ganz andere Schwierigkeit dar. Man weifs, dafs das von Mosander entdeckte Verfahren zur Trennung der beiden Oxyde, auf dem Unterschiede in der Löslichkeit der zwei schwefelsauren Salze bei verschiedenen Temperaturen beruht. Beide Salze sind in Wasser von 5° oder 6° sehr leicht löslich

*) Aus der Bibliothèque universelle de Genève, vom Verfasser mitgetheilt.

**) Diese Annal. Bd. LXVIII, 212.

und werden in höherer Temperatur gröfstentheils gefällt. Das schwefelsaure Lanthanoxyd schlägt sich aus einer concentrirten Lösung schon unter 30° nieder, während das schwefelsaure Didymoxyd bei dieser Temperatur noch fast ganz gelöst bleibt und sich erst bei höherer Temperatur abscheidet. Diese Eigenschaft gestattet nach und nach vollkommen reines schwefelsaures Lanthanoxyd zu gewinnen, vorausgesetzt, dafs man eine hinreichende Menge von Salz besitzt, um eine grofse Anzahl mal diese Operation wiederholen zu können.

Man mufs also, nachdem man die Oxyde in schwefelsaure Salze verwandelt hat, dieselben zum Dunkelrothglühen erhitzen, um sie wasserfrei zu machen, pulverisiren und allmählig in ihr 5- bis 6faches Gewicht Wasser werfen, wobei man die Flüssigkeit fortwährend umrühren und in Wasser von 0° eingetaucht halten mufs, damit jede beträchtliche Temperaturerhöhung, welche in Folge der Aufnahme von Hydratwasser eintreten würde, vermieden werde. Die Lösung wird hierauf filtrirt und während einiger Stunden bei einer Temperatur von 30 bis 35° erhalten. Das schwefelsaure Lanthanoxyd schlägt sich in der Form kleiner, farbloser Krystalle nieder, über welchen die rosenroth gefärbte Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd steht. Man gieſst die Flüssigkeit ab, wascht die Krystalle auf einem Trichter mit wenig Wasser ab, glüht sie und wiederholt dieselbe Operation. Man sieht ein, dafs bei jeder Operation schwefelsaures Lanthanoxyd in der Lösung und dem Waschwasser zurückbleibt, so dafs das Gewicht des Products sehr rasch in dem Maafse, als es sich der Reinheit nähert, abnimmt. Die ersten krystallinischen Absätze von schwefelsaurem Lanthanoxyd zeigen, in gröfserer Menge gesehen, noch einen schwachen Stich in's Rothe, später erscheint es farblos, aber die Lösung, woraus es sich abgeschieden hat, hinterläfst beim Abdampfen zur Trockne noch einen rosenroth gefärbten Rückstand, wodurch sich die Gegenwart einer geringen Menge von Didym-

oxyd zu erkennen giebt. Mam mufs daher die Operation ziemlich oft wiederholen, damit der beim Verdampfen bleibende Rückstand selbst farblos sey. Ich glaube, dafs man, wenn dieser Punkt erreicht ist, der Reinheit des schwefelsauren Lanthanoxyds versichert seyn kann; ich habe wenigstens nachgewiesen, dafs in diesem Falle das bei der ersten Einwirkung der Wärme abgeschiedene Salz und das durch Abdampfen zur Trockne erhaltene, genau dasselbe Aussehen zeigen und dasselbe Aequivalent geben.

Die Reinigung des schwefelsauren Lanthanoxyds läfst sich demnach nach diesem Verfahren bewerkstelligen, sie erfordert nur Geduld und hinreichende Menge von Substanz. Leider ist dasselbe mit dem in Lösung verbleibenden, schwefelsaurem Didymoxyd nicht der Fall. Diese Flüssigkeiten geben bei langsamem Verdampfen bei einer Temperatur von 40 bis 50° ziemlich grofse, lebhaft rosenrothe Krystalle von schwefelsaurem Didymoxyd, vermengt mit einer grofsen Anzahl kleinerer, mehr hellrother Krystalle, welche wahrscheinlich mehr durch Lanthanoxyd verunreinigt sind. Man mufs die durch ihre Form und Farbe am besten characterisirten Krystalle sorgfältig auswählen und hierauf diese Trennung durch Krystallisation häufig wiederholen. Auch hierzu braucht man Geduld und viel Material. Man darf in der That hoffen, durch jede Krystallisation ein reineres Product zu gewinnen, man hat aber kein Mittel diese Reinheit nachzuweisen.

Ich habe die Anwendung zahlreicher Reagentien vergeblich versucht, indem ich sowohl ihre Wirkung auf die gemengten Oxyde, als auch auf jedes derselben für sich untersuchte; ich habe keine Verschiedenheit auffinden können, wodurch ein besseres Verfahren zur Trennung der Oxyde, oder auch nur ein schnelleres als das beschriebene, welches von Mosander herrührt, sich ableiten liefse.

Ich will indessen zwei Verfahren anführen, welche, ob sie

gleich keine auch nur annähernd vollständige Trennung der beiden Oxyde gestatten, sich doch, wie mir scheint, mit Nutzen bei der Behandlung des Gemenges anwenden lassen, wenn dieselben in einem solchen Verhältnifs vorhanden sind, dafs die Krystallisation der schwefelsauren Salze kein Resultat mehr liefert.

Verwandelt man die schwefelsauren Salze in Oxyde, sey es durch wiederholte Fällung mit kohlensaurem Natron beim Kochen, oder auf irgend eine andere Art, glüht dieselben stark und läfst sie hierauf während sehr langer Zeit mit einer grofsen Masse von Wasser, welches mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge von Salpetersäure versetzt ist, in Berührung, so erhält man eine nur wenig gefärbte, an Lanthanoxyd reiche Lösung, während der seinerseits in Salpetersäure gelöste Rückstand eine stärker gefärbte und folglich an Didymoxyd reichere Lösung giebt.

Ein anderes Verfahren gründet sich auf einen geringen Unterschied in der Löslichkeit der oxalsauren Salze beider Oxyde. Beide sind in Wasser unlöslich uud in verdünnten Säuren nur sehr wenig löslich, so dafs man die Oxyde aus ihren neutralen Lösungen, sowohl in Schwefelsäure als in Salzsäure, durch Zusatz von Oxalsäure fast vollständig fällen kann. Erhitzt man den hierbei erhaltenen Niederschlag mit einer grofsen Menge von Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, so lösen sie sich vollständig auf und werden beim Abdampfen der Flüssigkeit wieder niedergeschlagen: man bemerkt hierbei, dafs die ersten Niederschläge stärker roth gefärbt sind als die späteren, so dafs man durch Theilung ein an Didymoxyd und ein an Lanthanoxyd reicheres Gemenge erhalten kann.

Durch beide Verfahren erhält man, wie leicht einzusehen, keine auch nur annähernde Trennung; sie dienten mir nur zur Gewinnung eines an Didymoxyd reicheren Gemenges, welches

sich durch Umwandlung in schwefelsaures Salz und Krystallisation reinigen liefs.

Das reine schwefelsaure Lanthanoxyd ist vollkommen farblos, es krystallisirt meistens in kleinen, nadelförmigen Prismen, die sehr dünn und kurz sind. Durch freiwilliges Verdampfen kann man dieselben indessen in bestimmbaren, wenn gleich sehr kleinen Krystallen erhalten. Es sind sechsseitige Prismen, mit sechsseitiger Pyramide, wie Quarzkrystalle. Die Kleinheit der Krystalle macht die Messung schwierig. Alle meine Beobachtungen zeigen indessen, dafs der Prismawinkel nicht 120°, sondern nur 119° 30′ beträgt, die Grundform ist demnach ein gerades rhombisches Prisma, dessen scharfe Kanten stets abgestumpft sind. Die Flächen der Pyramide sind am besten ausgebildet; man findet an ihnen zweimal den Winkel 142° und viermal eine Neigung von 142° . 20′. Das Salz enthält 3 Aeq. Krystallwasser wie das schwefelsaure Ceroxydul.

Das schwefelsaure Didymoxyd besitzt eine reine und ziemlich tiefe rosenrothe Farbe. Es krystallisirt leicht in sehr glänzenden und zuweilen ziemlich grofsen Krystallen. Die Form derselben ist vom schiefen, rhombischen Prisma ableitbar. Sie sind leicht und vollkommen parallel der Basis spaltbar. Die Flächen des primitiven Prismas kommen nicht vor, wohl aber eine grofse Anzahl secundärer Flächen, von welchen ich vorzugsweise das schiefe rhombische Octaëder (d^1 b^1) und die gewöhnliche Abstumpfung auf dessen vorderer Kante (0^2) und der hinteren Kante (a^2) anführe. Die vorzüglichsten Winkel sind:

Neigung der Axen		P^1	auf h^1	118° 8′
Winkel des Octaëders	auf d. vorderen Kante	d^1	auf d^1	78° 48
	auf d. hinteren Kante	b^1	auf b^1	54° 12
	auf der Seitenkante	b^1	auf d^1	143° 49
Neigung der Basis P	gegen die Flächen	d^1		125° 20
	" " "	b^1		110° 3
	" " "	0^2		155° 40
	" " "	a^2		138° 49

Auch dieses Salz enthält, wie das vorhergehende, 3 Aeq. Krystallwasser. Es ist bemerkenswerth, dafs die schwefelsauren Salze dieser drei Oxyde, trotz der grofsen Aehnlichkeit sämmtlicher Eigenschaften derselben und obwohl sie gleiche Mengen von Krystallwasser enthalten, nicht isomorph sind. Die von Cerium und Lanthan gehören zwar zu demselben System, nämlich dem des geraden rhombischen Prisma's, aber die Winkel gestatten nicht, eines auf das andere zurückzuführen.

Ich komme nun zu der Bestimmung des Aequivalents dieser beiden Salze.

Atomgewicht des Lanthan's. Ich habe anfangs bei der Analyse des schwefelsauren Lanthanoxyds die bei dem schwefelsauren Ceroxydul beschriebene Methode befolgt, welche sich auf die Fällung mit Chlorbarium und die Anwendung titrirter Flüssigkeiten stützt. Dieselben Schwierigkeiten zeigen sich bei dem schwefelsauren Lanthanoxyd. Ein Blick auf die erhaltenen Resultate scheint in dem vorliegenden Falle, selbst noch eine gröfsere Unsicherheit anzuzeigen. Es zeigt sich nicht nur ein gröfserer Abstand zwischen den Gränzen, welche das wahre Aequivalent einschliefsen, sondern ich habe auch keine vollständig constanten Resultate in mehreren auf einander folgenden Versuchen erhalten, selbst nicht, wenn ich Producte derselben Darstellung anwandte. Folgendes sind die erhaltenen Resultate :

	Schwefels. Lanthanoxyd	Chlorbarium		Aeq. d. schwefels. Lanthanoxyds		
		Minimum	Maximum	Maximum	Minimum	Mittel
1	11,644	12,765	12,825	1185,8	1180,3	1183,0
2	12,035	13,195	13,265	1185,7	1179,4	1182,5
3	10,690	11,669	11,749	1190,9	1182,8	1186,8
4	12,750	13,920	14,000	1190,7	1183,9	1187,3
5	10,757	11,734	11,814	1191,8	1183,7	1188,7
6	12,672	13,813	13,893	1192,6	1185,8	1189,2
7	9,246	10,080	10,160	1192,4	1184,3	1188,3
8	10,292	11,204	11,264	1194,2	1187,8	1191,0
9	10,192	11,111	11,171	1192,5	1186,1	1189,3

Einige dieser Resultate weichen so weit von dem Mittel ab, dafs sie mit einem Fehler behaftet zu seyn scheinen, wefshalb es passend schien zur Berechnung des Mittels die Versuche 1, 2 und 8 bei Seite zu lassen. Als Mittelzahl erhält man dann 1188,3.

Ich habe dieses Resultat zu controlliren versucht, indem ich ein etwas verschiedenes Verfahren befolgte, welches mir hinreichende Genauigkeit zu geben schien und sich in mehreren Fällen anwenden läfst.

Ich trocknete und wog genau nahezu gleiche Aequivalente von schwefelsaurem Lanthanoxyd und Chlorbarium ab, wobei ich Sorge trug, dafs von letzterem ein kleiner Ueberschufs vorhanden war; durch Zusammenbringen der Lösungen beider Salze fällte ich die Schwefelsäure aus, indem ich die gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln bei der Bestimmung der Schwefelsäure befolgte. Die abfiltrirte Flüssigkeit und die Waschwasser wurden auf ein kleines Volum eingeengt und durch einige Tropfen Schwefelsäure der überschüssige Baryt aus der Lösung gefällt. Der bei dieser zweiten Operation erhaltene schwefelsaure Baryt wurde gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und gewogen.

Da das Gewicht des angewandten Chlorbariums bekannt war, so liefs sich die entsprechende Menge von schwefelsaurem Baryt berechnen, und wenn hiervon das Gewicht des bei der zweiten Fällung erhaltenen schwefelsauren Baryts abezogen wurde, so ergab der Unterschied die Menge des schwefels. Baryts, welche bei der Mischung der zwei Salzlösungen niedergefallen war. Vergleicht man dieses Gewicht mit demjenigen, welches der directe Versuch liefert, so findet man letzteres immer zu hoch, wie lange man auch ausgewaschen haben mag und es läfst sich leicht nachweisen, dafs der niedergefallene schwefelsaure Baryt eine ansehnliche Menge von Lanthan enthält, indem man ihn nach dem Glühen mit Salzsäure behandelt. Man sieht ein, dafs der hieraus entstehende Fehler dem Gewicht des schwefelsauren

Baryts wenigstens proportional seyn mufs und dafs derselbe folglich verringert wird, wenn man das Gewicht des ganzen Niederschlags von der geringen Menge des überschüssig zugesetzten Chlorbariums abhängig macht.

Zwei nach diesem Verfahren angestellte Versuche ergaben:

Schwefels. Lanthanoxyd	Chlorbarium	Schwefelsaurer Baryt			Aeq. d. schwefels. Lanthans
		1. Niederschlag	2. Niederschlag	berechnet	
4,346	4,758	5,364	0,115	5,329	1187,4
4,733	5,178	5,848	0,147	5,803	1188,3.

Vereinigt man diese Resultate mit den nach der anderen Methode erhaltenen, mit welchen sie gut übereinstimmen, so sieht man, dafs die Zahl 588 (O = 100) oder 47,0 (H = 1) das Aequivalent des Lanthan's nahezu ausdrückt.

Die Bestimmungen des Aequivalents des Lanthan's, welche bis jetzt gemacht wurden, zeigen grofse Abweichungen. Es ist nämlich das Aequivalent des Lanthan's:

nach Choubine gleich 451,88
„ Rammelsberg „ 554,88
„ Mosander „ 580
„ Hermann „ 600.

Meine Bestimmungen nähern sich denen von Mosander; Hermann, welcher die Existenz des Didym's läugnet, hat dasselbe nicht von dem Lanthan getrennt und daher ein höheres Aequivalent finden müssen.

Atomgewicht des Didym's. Ich habe angeführt, dafs ich kein Mittel auffinden konnte, wodurch in dem schwefelsauren Didymoxyd die Anwesenheit oder Abwesenheit von Lanthanoxyd nachgewiesen werden könnte. Ich begnüge mich daher, die Resultate der Aequivalentbestimmungen dieses Salzes anzuführen, welche an verschiedenen Präparaten nach wiederholter Krystallisation gewonnen wurden. Sie wurden nach der zuletzt erwähnten Methode ausgeführt:

Schwefels. Didymoxyd	Chlorbarium	Schwefelsaurer Baryt			Aeq. d. schwefels. Didymoxyd's
		1. Niederschlag	2. Niederschlag	berechnet	
3,633	3,902	4,412	0,084	4,373	1210,4
3,862	4,227	4,679	0,075	4,662	1206,9
3,330	3,552	4,027	0,088	3,980	1218,7
1,386	1,477	1,681	0,014	1,655	1219,9.

Da man nicht hoffen darf, dafs durch die Krystallisation die letzten Spuren von Lanthan entfernt wurden und da das Aequivalent des Didym's durch die Gegenwart des letzteren Metalls erniedrigt werden mufs, so können obige Zahlen nur eine niedere Grenze dieses Aequivalentes abgeben; die letzten Resultate müssen, als die höchsten Werthe, der Wahrheit am nächsten liegen. Man kann daher annehmen, dafs das Aequivalent des Didym's wenigstens 620 (O = 100) oder 49,6 (H = 1), vielleicht noch gröfser ist; jedenfalls ist es unwahrscheinlich, dafs es diese Zahl um vieles übersteigt.

Analysen der Mineralbestandtheile des Flachses und der Bodenarten, auf welchen die Pflanzen gezogen wurden;

von *J. E. Mayer* und *J. S. Brazier*.

Die täglich wachsende Ausdehnung, in welcher der Flachs von dem Landbauer gezogen wird, mufste nothwendig die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Analyse dieser Pflanze richten, besonders seitdem die Wichtigkeit der Mineralbestandtheile,

die so lange unbeachtet geblieben war, von dem wissenschaftlichen Agrikulturisten allgemein anerkannt wird.

Wir verdanken Sir Robert Kane zwei ausgezeichnete Abhandlungen, welche die Analysen der Aschen verschiedener Flachsarten und die Bodenanalysen ihrer Standorte enthalten *). Sie waren hauptsächlich aus Belgien und Holland bezogen, wo man die meiste Sorgfalt auf den Bau und die Düngung des Landes verwendet. Die Analysen, welche wir in diesen Blättern mittheilen wollen, wurden mit verschiedenen Flachsarten von russischer Zucht angestellt. Wir erhielten sie durch Dr. Hofmann, unter dessen Leitung wir diese Arbeit ausgeführt haben.

Unsere Proben kamen aus den Provinzen Esthland, Liefland und Kurland an der östlichen Küste des Baltischen Meeres und aus Litthauen im Inneren, sie wuchsen also zwischen dem 48° und 60° nördlicher Breite und vom 22° bis zum 28° östlicher Länge.

Zur Darstellung der Asche wurde eine Hand voll Stengel über einen porzellanen Teller gehalten und langsam verbrennen lassen. Die auf diese Weise in dem Teller gesammelte Asche war in einigen Fällen sehr schön weifs; um sie indessen noch weiter von anhängenden Kohletheilen zu befreien, wurden jedesmal geringe Mengen in einer Platinschale über einer kleinen Gasflamme erhitzt. So wurden auch die Schwefelmetalle, die sich bei der Verbrennung bildeten, vollständig wieder in schwefelsaure Salze übergeführt und die Analyse nicht eher gemacht, als bis man sich durch eine Probe von dieser Umwandlung überzeugt hatte. Um diesen letzteren Theil des Processes zu beschleunigen wurden die Aschen des Litthauischen und Esthländischen Flaschses mit Quecksilberoxyd geglüht.

---

*) Philosoph. Mag. Vol. XXXI, p. 43.

I. *Asche des Liefländischen Flachses.*

Die Stengel lieferten ungefähr 4,1292 pC. Asche.

	I.	II.	Mittel
Kali	35,0670	34,8588	34,9629
Kalk	17,1892	17,1833	17,1862
Bittererde	6,2179	6,3278	6,2738
Eisenoxyd	0,9235	0,9286	0,9260
Chlorkalium	1,0849	1,0201	1,0525
Phosphorsäure	8,8048	8,8224	8,8136
Schwefelsäure	4,5097	4,6012	4,5554
Kieselsäure	6,5812	6,9216	6,7514
Kohlensäure	17,5914	17,4648	17,5281
Sand und Kohle	0,6788	0,3425	0,5106
	98,6592	98,4711	98,5605.

Läfst man Sand und Kohle, deren Anwesenheit nur zufällig ist und ebenso die Kohlensäure weg, so erhält man folgende Procentwerthe:

Kali	43,42
Kalk	21,35
Bittererde	7,79
Eisenoxyd	1,15
Chlorkalium	1,31
Phosphorsäure	10,94
Schwefelsäure	5,66
Kieselsäure	8,38
	100,00.

II. *Asche des Kurländischen Flachses.*

Die Stengel lieferten ungefähr 3,6358 pC. Asche.

	I.	II.	Mittel
Kali	29,6786	29,5988	29,6387
Natron	2,9640	2,9433	2,9536
Kalk	20,1184	20,0355	20,0769
Bittererde	6,1111	6,2123	6,1617
Eisenoxyd	0,9038	0,8646	0,8842
Manganoxyd	Spur	Spur	Spur
Chlornatrium	1,5562	1,5562	1,5562
Phosphorsäure	6,5948	6,7027	6,6487
Schwefelsäure	4,6647	4,3220	4,4933
Kieselsäure	6,7027	6,7604	6,7316
Kohlensäure	18,5106	18,5253	18,5179
Sand und Kohle	2,5559	2,7966	2,6762
	100,3608	100,3177	100,3390.

Procentische Zusammensetzung nach Abzug des Sandes, der Kohle und der Kohlensäure :

Kali	37,44	Uebertrag	75,41
Natron	3,74	Chlornatrium	1,94
Kalk	25,39	Phosphorsäure	8,31
Bittererde	7,71	Schwefelsäure	5,89
Eisenoxyd	1,13	Kieselsäure	8,45
	75,41		100,00.

III. *Asche des Litthauischen Flachses.*

Die Stengel gaben etwa 2,3023 pC. Asche.

	I.	II.	Mittel
Kali	27,5459	27,4770	27,5114
Natron	2,3055	2,3065	2,3060
Kalk	18,0526	18,1648	18,1087
Bittererde	5,6794	5,5154	5,5974
Eisenoxyd	0,7991	0,7710	0,7850
Chlornatrium	2,8115	2,8115	2,8115
Phosphorsäure	10,5868	10,8972	10,7420
Schwefelsäure	2,6755	2,8137	2,7446
Kieselsäure	4,6346	4,4532	4,5439
Kohlensäure	22,8302	22,7272	22,7787
Sand und Kohle	1,2190	1,1828	1,2009
	99,1401	99,1203	99,1301

und nach Ausschlufs des Sandes, der Kohle und der Kohlensäure:

Kali	36,61	Uebertrag	72,25
Natron	3,06	Chlornatrium	3,75
Kalk	24,09	Phosphorsäure	14,30
Bittererde	7,45	Schwefelsäure	3,65
Eisenoxyd	1,04	Kieselsäure	6,05
	72,25		100,00.

IV. *Analyse des Esthländischen Flachses.*

Die Stengel lieferten ungefähr 4,0914 pC. Asche.

	I.	II.	Mittel
Kali	23,1083	23,0432	23,0757
Natron	7,5111	7,5323	7,5217
Kalk	23,8567	23,6070	23,7318
Bittererde	10,6274	10,4718	10,5496
Eisenoxyd	0,9115	0,9363	0,9239
Chlornatrium	1,5069	1,5069	1,5069
Phosphorsäure	13,8098	13,9642	13,8870
Schwefelsäure	4,1678	4,1678	4,1678
Kieselsäure	4,4815	4,4815	4,4815
Kohlensäure	7,7559	7,7215	7,7387
Sand und Kohle	2,5878	2,5878	2,5878
	100,3247	100,0203	100,1724.

Nach Ausschufs von Sand, Kohle und Kohlensäure:

Kali	25,70
Natron	8,37
Kalk	26,41
Bittererde	11,74
Eisenoxyd	1,02
Chlornatrium	1,67
Phosphorsäure	15,47
Schwefelsäure	4,64
Kieselsäure	4,98
	100,00.

Aus einer vergleichenden Zusammenstellung unserer Analysen läfst sich leicht erkennen, in welchen Punkten die Aschen dieser verschiedenen Flachsarten übereinsimmen:

	Liefland I.	Kurland II.	Litthauen III.	Esthland IV.
Kali	43,42	37,44	36,61	25,70
Natron	»	3,74	3,06	8,37
Kalk	21,35	25,39	24,09	26,41
Bittererde	7,79	7,71	7,45	11,74
Eisenoxyd	1,15	1,13	1,04	1,02
Mangan	»	Spur	»	»
Chlornatrium	»	1,94	3,75	1,67
Chlorkalium	1,31	»	»	»
Phosphorsäure	10,94	8,31	14,30	15,47
Schwefelsäure	5,66	5,89	3,65	4,64
Kieselsäure	8,38	8,45	6,05	4,98
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Wir geben hier ebenfalls die Resultate der Analysen von Sir R. Kane aus der Abhandlung, welche er am 6. April 1847 vor der Royal Dublin Society vorlas. Um die Vergleichung zu erleichtern, berechneten wir die Procente nochmals mit Weglassung der Kohlensäure.

	District von Courtrai		District von Antwerpen				
	Heestelt	Escamaffles	Hammerzog	unbenannt	District in Holland	Dublin	Armagh
Kali	9,69	30,62	26,67	28,62	21,35	11,78	6,60
Natron	24,16	»	16,88	0,48	12,65	11,82	6,61
Kalk	19,37	22,04	22,15	21,19	21,30	14,85	23,67
Bittererde	4,34	4,45	4,70	4,05	3,50	9,38	4,22
Eisenoxyd	5,66	2,03	1,31	2,53	2,74	»	14,10
Thonerde	0,56	0,58	0,86	»	1,67	7,32	»
Mangan	Spur	Spur	Spur	»	»	»	1,12
Schwefelsäure	7,93	8,33	8,18	13,43	11,22	3,19	9,30
Phosphorsäure	14,10	15,78	10,66	12,19	12,82	13,05	7,29
Kieselsäure	3,85	4,54	3,20	3,36	6,18	25,71	0,94
Chlornatrium	10,34	11,63	5,49	14,15	6,57	2,90	26,15
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Vergleichen wir die Resultate unserer Analysen mit denen von R. Kane, so finden wir die allgemeinen Züge bei beiden identisch, obgleich in Bezug auf die einzelnen Bestandtheile, wie zu erwarten stand, Abweichungen vorkommen. In den Aschen der belgischen und russischen Flachse finden wir einen grofsen Gehalt an Alkali (fast 40 pC.) und ebenso ist die Menge der Phosphorsäure sehr beträchtlich (von 10—15 pC.). Unsere Analysen geben einen weiteren Beweis, dafs der Flachs unter die erschöpfendsten Feldfrüchte gehört, denn der Betrag an werthvollen Mineralbestandtheilen, den diese Pflanze dem Boden entzieht, übersteigt die Menge, welche demselben gewöhnlich in der Gestalt von Korn oder Weizen genommen wird, um ein Bedeutendes.

Aus einer Angabe des Hrn. Mac Adam *) geht hervor, dafs ein Rood (statute measure) Land einen Ertrag von ungefähr 12,7 Ctr. Flachs giebt, wenn derselbe gleich nach der Ernte gewogen wird. Nehmen wir diese Zahl zur Grundlage einer Berechnung und als den durchschnittlichen Procentgehalt des Flachses an Asche 3,53; setzen wir ferner den Procentgehalt dieser Asche an Alkalien auf 39,58 und an Phosphorsäure auf 12,51, so finden wir, dafs eine Flachsernte von einem Rood Land nicht weniger als 12,21 Pfd. Alkalien und 5,94 Pfd. Phosphorsäure wegnimmt; auf der anderen Seite erfahren wir aus den Untersuchungen des Hrn. Way **), dafs ein Rood Land durch eine Weizenernte ungefähr 7,5 Pfd. Alkalien und 6,9 Pfd. Phosphorsäure (mittlere Resultate aus einer grofsen Zahl von Analysen) verliert. Es zeigen uns diese Zahlenangaben, dafs die Menge der Phosphorsäure in einer Flachsernte derjenigen in einer Weizenernte fast gleichkommt, während diese nur etwa halb so viel an Alkalien wegnimmt,

*) Royal Agricult. Journ. Vol. VIII, p. 361.

**) idem Vol. VII, p. 593.

als jene und dafs daher eine Flachsernte wenigstens so erschöpfend für den Boden ist als eine Weizenernte.

Es giebt indessen doch einen Hauptpunkt, in dem sich der Bau des Weizens von dem des Flachses unterscheidet und den R. Kane zuerst auf eine für den Landmann überzeugende Weise hervorgehoben hat. Während nämlich die Mineralbestandtheile, die wir in dem Weizen oder in den Cerealien überhaupt unseren Feldern entziehen, Bestandtheile der Nahrung werden und so in eine Circulation eintreten, aus welcher sie selbst unter sehr günstigen Umständen erst nach Verlauf langer Zeit zu dem Boden zurückkehren, wird die Holzfaser des Flachses, indem sie zu unserem Gebrauche zubereitet wird, gerade von denjenigen Mineralsubstanzen gröfstentheils getrennt, die zu ihrem gedeihlichen Wachsthum so nothwendig sind. Wenn nun der Landmann dieselben auf eine passende Weise benutzen wollte, so könnte er sein Feld in einem Stande gleichmäfsiger Fruchtbarkeit erhalten.

Die Vegetation der Flachspflanze gleicht in dieser Beziehung dem Wachsthum des Zuckerrohrs, von dessen Pflege wir ein ganz aus atmosphärischen Bestandtheilen zusammengesetztes Product erwarten. Die unorganischen Theile, die von der Pflanze aufgenommen werden, sind nur die Werkzeuge um es hervorzubringen und sollten eben so sorgfältig bewahrt werden, wie die Werkzeuge in einer Fabrik, um bei der Erzielung künftiger Ernten ferner Dienste zu leisten.

Die Analyse der Flachsasche führt uns zu einigen Bemerkungen in Bezug auf eine interessante Erscheinung in der Natur der Aschen im Allgemeinen, auf die Prof. Liebig in seiner Agrikulturchemie zuerst aufmerksam machte. Vergleicht man die Zusammensetzung der Aschen von Pflanzen derselben Art, aber unter verschiedenen Verhältnissen aufgewachsen, so beobachtet man, dafs ungeachtet beträchtlicher Verschiedenheiten in den einzelnen Bestandtheilen, die ganze Sättigungscapacität der ver-

schiedenen, mit einer gewissen Klasse von Säuren, z. B. den organischen, verbundenen Basen in verschiedenen Pflanzen derselben Art constant geblieben ist; oder mit andern Worten, dafs die Sauerstoffmenge, nach welcher ja die Sättigungscapacität eines Oxyds bemessen wird, aller mit organischen Säuren verbundenen Basen zusammengenommen in jeder Pflanze die nämliche ist. Die Gesichtspunkte für diese Erscheinung, welche Liebig mit wenigen Beispielen und nur in Bezug auf die Salze organischer Säuren hervorgehoben hat, wurden später durch andere Chemiker erweitert. In der That scheint die ganze Menge des in der Form von basischen Oxyden in den Pflanzen vorhandenen Sauerstoffs für verschiedene Individuen derselben Art nur zwischen engen Grenzen zu schwanken. R. Kane berechnete die Sauerstoffmenge in den Basen seiner Flachsaschen und das Gleichbleiben derselben scheint diese Ansicht zu bestätigen; auch unsere Analysen führen auf einen ähnlichen Schlufs, wie aus folgenden Tabellen ersichtlich ist.

Bezeichnung d. Asche	Menge d. basischen Sauerstoffs in 100 Thl.	Bezeichnung d. Asche	Menge d. basischen Sauerstoffs in 100 Thl.
Heestert	16,95	Liefland	16,80
Escamaffles	14,00	Kurland	17,89
Hammerzog	17,71	Litthauen	17,12
Unbenannt	13,36	Esthland	17,86
Holland	15,83	Mittel	17,42
Dublin	16,36		
Armagh	15,68		
Mittel	15,68.		

Die Zusammensetzung verschiedener Weizenaschen, wie sie aus den Analysen des Hrn. Way hervorgeht, scheint dieser Ansicht ebenfalls günstig *).

*) Royal Agric. Journ. Vol. VII, p. 666.

1.	Hopeton Weizen	enthält	11,64	pC. basischen O.	
2.	„ Weizen	„	11,52	„	„ „
3.	„ „	„	11,02	„	„ „
4.	Hopeton Weiz. Nr. 2	„	11,94	„	„ „
5.	Französischer Weiz.	„	12,59	„	„ „
6.	Egyptischer Weizen	„	12,19	„	„ „
7.	Odessa Weizen	„	12,08	„	„ „
8.	Marianopel Weiz.	„	14,46	„	„ „
9.	Hopeton Weiz. Nr. 3	„	12,89	„	„ „
10.	„ „		11,53	„	„ „
11.	Weifser Weiz.	„	12,24	„	„ „
		Mittel	12,19.		

Der Beweis, den man aus diesen Aschen herleiten könnte, fällt übrigens geringer in die Wagschale, da die Verschiedenheiten in ihrer Zusammensetzung weniger auffallend sind, als in den vorher angeführten Fällen.

Wenn wir die Zahl, welche die Sättigungscapacität der Summe aller Metalloxyde in der Asche ausdrückt, zwischen so geringen Grenzen schwanken sehen, so ist der Schlufs natürlich, dafs sich auch eine gewisse Beständigkeit in der Menge aller Säureäquivalente müsse nachweisen lassen. Ohne dafs wir in's Einzelne gehen, wird ein Blick auf die Tabellen schon zeigen, dafs eine Vertretung der Säuren in einer gewissen Ausdehnung stattfindet. So oft die Menge der Kohlensäure, welche die organischen Säuren repräsentirt, sich vermindert, finden wir auch, dafs der Gehalt an der unorganischen Säure, nämlich an Schwefel und Phosphorsäure, zunimmt und umgekehrt.

Unsere Aufmerksamkeit richtete sich zunächst auf die Bodenarten, auf welchen die Flachspflanzen gezogen waren und von denen Dr. Hofmann durch die Gefälligkeit des Hrn. Marshall ebenfalls Proben erhalten hatte.

Alle diese Erden ertheilten siedendem Wasser eine braune Farbe, die von der löslichen organischen Substanz herrührte.

Folgende Tabelle zeigte das Verhalten dieser Bodenarten gegen Lösemittel :

		Liefland	Kurland	Litthauen	Esthland
In Wasser löslich .	unorg. Subst.	0,0864	0,1700	0,1528	0,1497
	organ. Subst.	0,2290	0,3125	0,4417	0,4578
		0,3154	0,4825	0,5945	0,6075
Löslich in Salzsäure		7,2596	6,9166	7,2433	8,7119
Unlöslicher Rückstand		92,4250	92,6009	92,1622	90,6806
		100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Die untersuchten Proben enthalten in 100 Theilen :

	Liefland	Kurland	Litthauen	Esthland
Kali	0,5011	0,3241	0,5466	0,3726
Natron	»	0,1320	0,0452	0,0480
Kalk	0,3751	0,7816	0,4980	0,7955
Bittererde	0,2006	0,1304	0,1805	0,3619
Thonerde	1,1919	1,8731	2,1418	2,0102
Eisenoxyd	1,8076	2,3767	3,1900	2,0206
Mangan	Spur	Spur	Spur	Spur
Chlornatrium . . .	0,0455	0,0247	0,0421	0,0790
Schwefelsäure . . .	0,1539	0,0880	0,1206	0,1618
Phosphorsäure . . .	0,1399	0,0538	0,0805	0,1597
Organische Substanz .	4,7176	4,0300	4,3442	4,8630
Unlösl. Rückst. nach Abzug d. organ. Substanz	91,0634	89,4872	88,4724	88,2364
	100,1966	99,3016	99,6619	99,1087

Die unlöslichen Rückstände, welche die gröfsere Menge ausmachen, wurden mit kohlensaurem Natron geschmolzen und ergaben folgende Zahlen :

	Liefland	Kurland	Litthauen	Esthland
Gewicht d. angewandt. Subst.	0,9790	1,2955	0,8620	0,9780
Gew. d. erhalt. Salzsäurelös.	82,3500	213,9450	270,3300	91,9300
Gew. d. zur Eisen- u. Thonerdebest. verwandten Menge dieser Lösung	17,11	26,9730	29,5835	30,1800
Gew. d. z. Kalkbestimmung verwandten Menge	»	27,7520	26,0968	26,1700
Gew. d. erhalt. Kieselsäure	0,8520	1,1353	0,7958	0,8930
Gew. d. erhalt. Eisenoxyds mit Thonerde	0,0260	0,0106	0,0023	0,0210
Gew. d. erhaltenen Kalkes	»	0,0061	0,0015	0,0120

In 100 Theilen geben diese Analysen :

	Liefland	Kurland	Litthauen	Esthland
Kalk	Spuren	1,8727	0,8778	2,0120
Thonerde	11,6270	6,1145	2,2452	5,7549
Eisenoxyd	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Phosphorsäure	Spuren	Spuren	»	Spuren
Kieselsäure	79,3424	81,5000	85,0938	80,5676
	90,9694	92,6224	88,2168	88,3345.

In allen vier Bodenarten finden wir verhältnifsmäfsig bedeutende Mengen von Alkalien, besonders Kali, und von Phosphorsäure. Sie sind den von R. Kane analysirten belgischen Bodenarten sehr ähnlich, wie aus folgender Tabelle in der Abhandlung desselben hervorgeht :

	Heestert	Escamaffles	Hammerzog	Unbenannt	Holland
Kali	0,160	0,123	0,068	0,151	0,583
Natron	0,298	0,146	0,110	0,206	0,306
Kalk	0,357	0,227	0,481	0,366	3,043
Bittererde	0,202	0,153	0,140	0,142	0,105
Thonerde	2,102	1,383	0,125	0,988	5,626
Eisenoxyd	3,298	1,663	1,202	1,543	6,047
Mangan	Spur	Spur	Spur	»	Spur
Chlornatrium	0,017	0,030	0,067	0,009	0,023
Schwefelsäure	0,025	0,017	0,013	0,026	0,023
Phosphorsäure	0,121	0,152	0,064	0,193	0,159
Organische Substanz, die bei 100° nicht weggeht	3,123	2,316	4,209	3,672	5,841
Thon	14,920	9,280	5,760	4,400	17,080
Sand	75,080	84,056	86,797	88,385	60,947
	99,703	99,600	99,975	100,081	99,783

Am Schlusse drücken wir Hrn. Dr. Hofmann unseren wärmsten Dank aus für seine schätzbare und lehrreiche Unterstützung im Verlauf unserer Untersuchung und für seine stets sich gleichbleibende Güte, die er zu jeder Zeit seinen Schülern zu Theil werden läfst.

Ueber die Verbindungen der Cyanursäure und Cyansäure mit Aethyloxyd, Methyloxyd, Amyloxyd und die daraus entstehenden Producte; Acetyl- und Metacetylharnstoff, Methylamin, Aethylamin, Valeramin;

von *Adolph Wurtz* *).

I. *Cyanursaures Aethyl- und Methyloxyd.*

Man erhält cyanursaures Aethyloxyd, wenn man alkalisch reagirendes cyanursaures Kali mit schwefelweinsaurem Kali im Oelbade destillirt. In dem Hals der Retorte und in der Vorlage condensirt sich das Product in der Form einer krystallinischen Masse, welche man durch wiederholtes Auflösen in Alkohol reinigt, woraus beim Erkalten sehr glänzende prismatische Krystalle sich ausscheiden.

Der Cyanursäureäther schmilzt bei 85° zu einer farblosen Flüssigkeit, die schwerer wie Wasser ist. Sie siedet bei 276° und destillirt vollständig und ohne die geringste Zersetzung über. Die Dampfdichte wurde gleich 7,4 gefunden. Die Rechnung verlangt 7,37 (4 Vol.). Diese Dampfdichte und die Elementaranalysen führen zu der Formel : $C_6 N_3 O_3$, $3 C_4 H_5 O$.

*) Anstatt die in andern Zeitschriften erscheinenden kurzen Notizen über Entdeckungen im Felde der Chemie als Neuigkeiten mitzutheilen, haben wir es seither als Regel festgehalten, für die Annalen die vollständigen Untersuchungen abzuwarten; in Betreff der wichtigen Arbeiten des Hrn. Dr. Wurtz erlauben wir uns eine Ausnahme zu machen. Wir geben in dem Folgenden eine Zusammenstellung aller seiner bis jetzt erschienenen Versuche über die neue Klasse der von ihm entdeckten organischen Basen, indem wir uns die Vervollständigung derselben vorbehalten. [Compt. rend. XXVI, 368; XXVII, 241 (1848); XXVIII, 223 u. 323; XXIX, 169, 186 u. 203 (1849)]. d. Red.

Dieser Aether ist in Wasser nur wenig löslich, wird aber von Alkohol oder gewöhnlichem Aether leicht aufgenommen.

Auch bei der Destillation von cyansaurem Kali mit schwefelweinsaurem Kali entsteht neben cyansaurem Aethyloxyd, welches schon gegen 60° siedet, auch cyanursaures Aethyloxyd. Durch Destillation lassen sich beide leicht trennen und das hierbei in der Retorte als Rückstand bleibende cyanursaure Aethyloxyd zeigt sich, durch Krystallisation gereinigt, in selbst schöneren und regelmäfsigeren Krystallen, als das nach dem ersten Verfahren dargestellte Product.

Cyanursaures Methyloxyd läfst sich durch Destillation von cyanursaurem oder cyansaurem Kali mit methylschwefelsaurem Kali darstellen. Durch wiederholte Krystallisationen aus Alkohol gereinigt, stellt es sich in der Form kleiner, prismatischer farbloser Krystalle dar, welche gegen 140° schmelzend bei 295° sich verflüchtigen. Die Dampfdichte dieses Aethers wurde gleich 5,98 gefunden; die Rechnung ergiebt 5,94 (4 Vol.). Die Analysen dieses Körpers und die Dampfdichte führen zu der Formel: $C_6\ N_3\ O_3$, 3 $C_2\ H_3\ O$.

Die Cyanursäure ist also in der That eine dreibasische Säure und ihre Zusammensetzung mufs durch die Formel:

$$C_6\ N_3\ O_3 + 3\ HO$$

ausgedrückt werden, welche Liebig vor etwa 10 Jahren ihr gegeben hatte.

II. *Cyansaures Aethyl- und Methyloxyd* *), *Acetyl- und Metacetylharnstoff.*

Destillirt man cyansaures Kali mit ätherschwefelsaurem Kali, so bildet sich neben cyansaurem Aethyloxyd auch cyanursaures Aethyloxyd. Beide Aetherarten lassen sich leicht von

*) Compt. rend. XXVII, 241.

einander trennen, die erste ist sehr flüchtig, die zweite ihr isomere siedet erst bei sehr hoher Temperatur.

Hat man das cyansaure Aethyloxyd durch mehrere Destillationen über Chlorcalcium gereinigt, so zeigt es sich als leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von äufserst angreifendem Geruch, der im höchsten Grade Thränen hervorruft. Es ist leichter als Wasser; seine Dampfdichte wurde gleich 2,4 gefunden, seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel : $C_6\ H_5\ NO_2 = C_2\ NO,\ C_4\ H_5\ O = 4$ Vol. Dampf.

Bei Behandlung dieses Aethers mit flüssigem Ammoniak löst er sich unter Wärmeentwickelung auf und beim Verdampfen der Flüssigkeit erhält man schöne prismatische Krystalle, welche aus $C_6\ H_8\ N_2\ O_2$ bestehen; es sind demnach nur die Elemente von Ammoniak hinzugetreten, ohne dafs eine Ausscheidung von Wasser stattgefunden hätte. Die Krystalle schmelzen sehr leicht und werden leicht von Wasser und von Alkohol aufgenommen.

Durch Wasser erleidet das cyansaure Aethyloxyd eine sehr bemerkenswerthe Veränderung, welche gewissermafsen an die Umwandlung erinnert, welche die Cyansäure für sich erleidet. Es entwickelt sich Kohlensäure und der Aether verwandelt sich in eine krystallinische Masse, welche man durch Auflösen in Alkohol oder Wasser leicht reinigen kann. Die Zusammensetzung dieses Körpers wird durch die Formel $C_{10}\ H_{12}\ N_2\ O_2$ ausgedrückt. Folgende Gleichung erklärt die Bildungsweise dieses Körpers :

$$2\ (C_6\ H_5\ NO_2) + 2\ HO = 2\ CO_2 + C_{10}\ H_{12}\ N_2\ O_2.$$

Ich habe auch cyansaures Methyloxyd dargestellt, dessen Formel $C_4\ H_3\ NO_2 = C_2\ NO,\ C_2\ H_3\ O$ ist. Man erhält diese Verbindung durch Destillation von cyansaurem Kali mit methylschwefelsaurem Kali. Es ist ein flüchtiger Körper, welchen man gleichfalls durch Destillation von dem gleichzeitig gebildeten, weit weniger flüchtigen, cyanursauren Methyloxyd trennen kann.

Auch dieser Aether giebt mit Ammoniak eine krystallisirende Verbindung $C_4 H_6 N_2 O_2$; in Berührung mit Wasser zerfällt er sofort in Kohlensäure und in einen festen, krystallisirbaren Körper, welcher mit der Ammoniakverbindung des cyansauren Aethyloxyds isomer ist :

$$2 (C_4 H_3 NO_2) + 2 HO = 2 CO_2 + C_6 H_8 N_2 O_2.$$

Die Verbindungen, welche auf diese Weise beide Aetherarten geben, nähern sich bis auf einen gewissen Punkt dem Harnstoff in der Zusammensetzung. Tritt nämlich zu dem Harnstoff 1 Aeq. Methylen $C_2 H_2$, oder die Elemente desselben, so entsteht daraus der Körper $C_4 H_6 N_2 O_2$, welcher dem Harnstoff in der Reihe der Essigsäure correspondirt. Es wäre diefs also ein dem Harnstoff homologer Körper. Die durch Behandlung des cyansauren Methyloxyds mit Ammoniak entstehenden Krystalle sind diese Verbindung. Fügt man zu dieser Formel nochmals die Elemente des Methylens $C_2 H_2$, so gelangen wir in der Reihe eine Stufe höher, und erhalten $C_6 H_8 N_2 O_2$, der Harnstoff der Metacetylreihe. Diese Verbindung wird auf die beiden oben angegebenen Weisen erhalten. Durch Behandlung des cyansauren Aethers mit Wasser entsteht der dem Harnstoff analoge Körper der Valeriansäurereihe.

Wie man sieht bilden diese Stoffe eine Reihe, die sich leicht um zwei Glieder vermehren läfst, wenn man das cyansaure Amyloxyd darstellt. Betrachtet man indessen diese Stoffe ihrer Constitution und ihren chemischen Eigenschaften nach, so erscheint die in den Formeln ausgedrückte Analogie noch zweifelhaft. Ich habe nämlich gefunden, dafs die durch Vereinigung des cyansauren Aethyloxyds mit Ammoniak und die durch Zersetzung des cyansauren Methyloxyds durch Wasser entstandenen Verbindungen nicht identisch sind; sie sind nur einander isomer. Die erstere Verbindung möchte ich dem Harnstoff anreihen, die zweite dagegen zu der Classe rechnen, welche man durch den

Namen *Amethane* bezeichnet, und welche wie Verbindungen mit Aether und Amid betrachtet werden müssen.

Die Formel $C_6 H_8 N_2 O_2$ kann auf folgende zwei Arten zerlegt werden:

$C_2 NO, C_4 H_5 O, N H_3$; $C_2 NO, C_2 H_3 O, C_2 H_5 (N H_2)$.

Die erste dieser Formeln ist die des Harnstoffs, in welcher 1 Aeq. Wasser ersetzt ist durch 1 Aeq. Aether; die zweite ist eine Verbindung von cyansaurem Methyloxyd mit Methylamid. Ebenso kann die Verbindung $C_{10} H_{12} N_2 O_2$ betrachtet werden als cyansaures Aethyloxyd mit Aethylamid verbunden

$$= C_2 NO, C_4 H_5 O; C_4 H_5 (N H_2).$$

Harnstoff $= C_2 H_4 N_2 O_2 = C_2 NO, HO, N H_3$.

Cyansaures Methyloxyd-Ammoniak $= C_2 \underbrace{NO, C_2 H_3 O, N H_3}_{\text{Acetylharnstoff.}}$

Cyansaures Aethyloxyd-Ammoniak $= C_2 \underbrace{NO, C_4 H_5 O, N H_3}_{\text{Metacetylharnstoff.}}$

Methylcyamethan $C_4 H_3 NO_2 + C_2 H_3 (N H_2)$.

Aethylcyamethan $C_6 H_5 NO_2 + C_4 H_5 (N H_2)$.

In dem Folgenden sind die neueren, von Hrn. Wurtz bei der weiteren Untersuchung dieser Stoffe erhaltenen Resultate mitgetheilt *).

III. *Aethylamin und Methylamin.*

Die so vollständige und für die theoretische Chemie so wichtige Geschichte der Ammoniakverbindungen bildet einigermafsen den Uebergang zwischen den anorganischen und den organischen Verbindungen. Gewifs müfste das Ammoniak als die einfachste und stärkste organische Basis betrachtet werden, es würde für alle Chemiker den Typus dieser gliederreichen Klasse bilden, wenn es sich nicht durch einen ohne Zweifel

*) Compt. rend. XXVIII, p. 223.

wichtigen Character, dem man aber vielleicht einen übertriebenen Werth beigelegt hat, davon entfernte. Das Ammoniak enthält keinen Kohlenstoff.

Es scheint, dafs diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung nicht hinreicht, um das Ammoniak von den organischen Basen zu trennen. Es ist mir in der That gelungen, aus diesem Alkali eine wahre organische Verbindung zu machen, indem ich die Elemente des Kohlenwasserstoffs $C_2 H_2$ oder $C_4 H_4$ hinzufügte, ohne ihm damit den Character als starke Basis zu nehmen, selbst nicht seine hervorstechendsten Eigenschaften, wie zum Beispiel seinen Geruch.

Fügt man zu den Elementen von Ammoniak $N H_3$, die Elemente eines Aequivalents Methylen $C_2 H_2$, so erhält man eine Verbindung $C_2 H_5 N$, welche man Methylammoniak nennen könnte.

Vereinigt man das Ammoniak mit den Elementen von Aetherin $C_4 H_4$, so erhält man die Verbindung $C_4 H_7 N$, welche Aethylammoniak darstellt.

Die Verbindungen $C_2 H_5 N$ und $C_4 H_7 N$ können als Methyläther $C_2 H_3 O$ und gewöhnlicher Aether $C_4 H_5 O$ betrachtet werden, in welchen 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Amid NH_2 vertreten ist, oder als Ammoniak, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch Methyl $C_2 H_3$ oder $C_4 H_5$ ersetzt ist. Die folgenden Formeln heben die Beziehungen zwischen diesen Körpern und dem Ammoniak selbst hervor:

$H_3 N$	Ammoniak	$N H_2, H$	Hydramid
$C_2 H_3 N$	Methylammoniak	$N H_2, C_2 H_3$	Methylamid
$C_4 H_7 N$	Aethylammoniak	$N H_2, C_4 H_5$	Aethylamid.

Zur Bezeichnung dieser neuen Basen werde ich vorzugsweise die Wörter *Methylamid* und *Aethylamid* gebrauchen*).

*) Später bezeichnet Hr. Wurtz diese Basen durch Aethylamin und Methylamin.

Ich mufs mich für jetzt begnügen, die Umstände, unter welchen diese Körper ihre Entstehung nehmen, anzuführen und die Resultate einiger Analysen mitzutheilen, welche die Zusammensetzung derselben in entscheidender Weise feststellen. Methylamid und Aethylamid entstehen in drei verschiedenen Fällen :

Durch die Einwirkung von Kali auf die *Cyansäureäther;*
durch die Einwirkung von Kali auf die *Cyanursäureäther;*
durch die Einwirkung von Kali auf die *Harnstoffe.*

Einige Formeln werden diese Reactionen deutlich zeigen :

$$\underbrace{C_2\,NO,\,HO}_{\text{Cyansäure.}} + (KO,\,HO) = 2\,CO_2,\,KO + \underbrace{H_3\,N}_{\text{Ammoniak.}}$$

$$\underbrace{C_2\,NO,\,C_2\,H_3\,O}_{\text{Cyans. Methyloxyd.}} + 2\,(KO,\,HO) = 2\,CO_2,\,KO + \underbrace{C_2\,H_5\,N}_{\text{Methylamid.}}$$

$$\underbrace{C_2\,NO,\,C_4\,H_5\,O}_{\text{Cyans. Aethyloxyd.}} + 2\,(KO,\,HO) = 2\,CO_2,\,KO + \underbrace{C_4\,H_7\,N}_{\text{Aethylamid.}}$$

Da die Cyanursäure und die Verbindungen dieser Säure mit der Cyansäure und den Verbindungen derselben isomer sind, so braucht man nur die vorhergehenden Formeln mit 3 zu multipliciren, um die zweite Bildungsweise von Methylamid und Aethylamid darzustellen. Aus den Harnstoffen entstehen die Basen auf folgende Weise :

$$\underbrace{C_2\,H_4\,N_2\,O_2}_{\text{Harnstoff.}} + 2\,(KO,\,HO) = 2\,CO_2,\,KO + H_3\,N + H_3\,N$$

$$\underbrace{C_4\,H_6\,N_2\,O_2}_{\text{Acetylharnstoff.}} + 2\,(KO,\,HO) = 2\,CO_2,\,KO + H_3\,N + C_2\,H_5\,N$$

$$\underbrace{C_6\,H_8\,N_2\,O_2}_{\text{Metacetylharnstoff.}} + 2\,(KO,\,HO) = 2\,CO_2,\,KO + H_3\,N + C_4\,H_7\,N$$

Salzsaures Methylamid. Ich habe dieses Salz erhalten, indem ich cyanursaures Methyloxyd mit einem Ueberschufs von Kali kochte und die entweichenden Dämpfe von Methylamid durch ein Kühlrohr in eine etwas Wasser enthaltende Vorlage

leitete. Man erhält hierbei eine äufserst kaustische Flüssigkeit, welche stark nach Ammoniak riecht, ohne indessen eine Spur dieses Alkali's zu enthalten; sättigt man nämlich mit Salzsäure und verdampft zur Trockne, so löst sich der hierbei erhaltene Rückstand mit grofser Leichtigkeit in warmem absolutem Alkohol auf. Das Salz krystallisirt beim Erkalten in schönen Blättchen, welche, so lange sie noch in der Flüssigkeit sich befinden, irisiren und nach dem Trocknen ein perlmutterglänzendes Aussehen annehmen.

0,403 Grm. dieses Salzes gaben 0,258 Grm. Kohlensäure und 0,319 Grm. Wasser.

0,3105 Grm. salzsaures Methylamin gaben 0,658 Grm. Chlorsilber.

Diese Bestimmungen geben in 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	2	12	17,7	17,4
Wasserstoff	6	6	8,8	8,7
Chlor	1	35,5	52,5	52,2
Stickstoff	1	14	21,0	21,7
		81,5	100,0	100,0.

Methylamid – Platinchlorid. Schöne goldgelbe, in warmem Wasser lösliche Schüppchen, deren Formel Cl H, C_2 H_5 N, Pt Cl_2 ist.

I. 0,3585 Grm. dieses Salzes gaben beim Glühen 0,1485 Grm. Platin.

II. 0,411 Grm. gaben 0,739 Chlorsilber.

III. 0,693 Grm. gaben 0,1345 Grm. Kohlensäure und 0,180 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	2	12	5,0	5,3
Wasserstoff	6	6	2,5	2,8
Chlor	3	106,5	44,9	44,4
Platin	1	98,6	41,5	41,4
Stickstoff	1	14	„	„
		237,1.		

Salpetersaures Methylamid. Schöne durchsichtige, in Alkohol lösliche Prismen.

Salzsaures Aethylamid. Ich habe dasselbe aus cyansaurem und cyanursaurem Aethyloxyd dargestellt. Es löst sich leicht in absolutem Alkohol und krystallisirt in Blättchen. Es ist über 100° schmelzbar und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Mit kaustischem Kalk destillirt giebt es Aethylamid in der Form einer äufserst kaustischen Flüssigkeit aus, welche einen starken Ammoniakgeruch besitzt. Diese Flüssigkeit fällt alle Metallsalze und selbst die Magnesiasalze. In Kupfersalzen erzeugt sie zuerst einen blauen Niederschlag, der sich wieder zu einer tief blauen Flüssigkeit auflöst; sie fällt die Nickelsalze grün, aber ein Ueberschufs derselben löst den Niederschlag nicht wieder auf, wie diefs bei dem Ammoniak der Fall ist.

Ich habe mich durch Sättigung mit Salzsäure versichert, dafs diese Flüssigkeit keine Spur von Ammoniak enthielt. Der zur Trockne verdampfte Rückstand löste sich in absolutem Alkohol vollständig auf und gab mit Platinchlorid ein Doppelsalz, dessen Analyse man weiter unten finden wird.

Die Zusammensetzung des salzsauren Aethylamids wird durch die Formel Cl H, C_4 H_7 N dargestellt.

I. 0,394 Grm. dieser Verbindung gaben 0,353 Grm. Wasser und 0,418 Grm. Kohlensäure.

II. 0,311 Grm. gaben 0,548 Grm. Chlorsilber.

III. 0,3695 Grm. gaben 0,400 Grm. Kohlensäure und 0,3325 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden	
				I.	III.
Kohlenstoff	4	24	29,4	28,9	29,4
Wasserstoff	8	8	9,8	9,9	9,9
Chlor	1	35,5	43,6	43,7	„
Stickstoff	1	14	17,2	17,5	„
		81,5	100,0	100,0.	

Aethylamid-Platinchlorid. Goldgelbe, in Wasser lösliche Schuppen.

I. 0,382 Grm. des Salzes gaben 0,149 Grm. Platin.

II. 0,311 Grm. des Salzes gaben 0,548 Grm. Chlorsilber.

III. 0,3005 Grm., mit Kalk geglüht, gaben 0,510 Chlorsilber.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	4	24	9,5	9,5
Wasserstoff	8	8	3,2	3,2
Chlor	3	106,5	42,4	42,0
Stickstoff	1	14	„	„
Platin	1	98,6	39,2	39,0
		251,1.		

Ich habe Ursache zu glauben, dafs man auch noch unter andern, als den erwähnten Umständen, Methylamid und Aethylamid erhalten wird.

Dumas *) machte später in dem Namen von Wurtz der Academie folgende Mittheilungen über die neuen Basen:

Das Methylamid $C_2 H_5 N$ ist ein permanentes Gas. Dasselbe ist farblos, wie Ammoniak alkalisch, sehr leicht in Wasser löslich und in grofser Menge durch Kohle absorbirbar. In Berührung mit Salzsäuredämpfen raucht es.

Es vereinigt sich sogleich mit Salzsäuregas unter Bildung einer farblosen krystallinischen Verbindung. Beide Körper verbinden sich zu gleichen Volumen.

Alle diese Charactere stimmen in der Weise mit denen des Ammoniaks überein, dafs dieses neue Alkali gewifs schon oft mit demselben verwechselt worden ist. Es unterscheidet sich indessen durch seinen Geruch von ihm, der, obwohl ammoniakalisch, doch an den Geruch der Seefische erinnert. Es weicht ferner noch dadurch ab, dafs es entzündlich ist. Es verbrennt

*) Compt. rend. XXVIII, 323.

unter Erzeugung von Kohlensäure mit einer blassen Flamme, welche an die der stickstoffhaltigen Aether erinnert, oder im Allgemeinen an die der entzündlichen, stickstoffhaltigen Körper, mit Ausnahme des Cyans.

Das Aethylamid $C_4 H_7 N$ wurde nicht in Gasform erhalten, sondern als eine sehr flüchtige Flüssigkeit, welche schon bei der Temperatur der Hand siedet. Es bildet bei Gegenwart von sauren Dämpfen Nebel, kann in Berührung mit Luft und einem brennenden Körper entzündet werden.

Hr. Wurtz *) theilte später der Academie folgende weitere Angaben mit:

Darstellung und Eigenschaften des Methylamins **). Das Verfahren, mittelst dessen ich diese Basis erhalten habe, unterscheidet sich nicht von demjenigen, welches die Chemiker zur Darstellung von Ammoniak anwenden. Das vollkommen getrocknete salzsaure Methylamin wird mit seinem doppelten Gewicht gebrannten Kalks vermengt in eine lange, am einen Ende verschlossene Röhre gebracht, so dafs dasselbe etwa die Hälfte des Raums einnimmt. Die andere Hälfte wird mit Stücken von kaustischem Kali angefüllt; man verbindet eine Gasleitungsröhre damit, welche unter einer mit Quecksilber gefüllten Proberöhre ausmündet. Die mit der Mischung gefüllte Röhre wird gelinde erwärmt, wobei man von dem geschlossenen Ende anfängt; das gasförmige Methylammoniak entwickelt sich reichlich und sammelt sich in der mit Quecksilber gefüllten Proberöhre an.

Das so dargestellte Methylammoniak ist ein nicht permanentes Gas. Gegen 0° verdichtet es sich zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit. Sein Geruch ist stark ammoniakalisch. Die Dichtigkeit desselben wurde gleich 1,13 gefunden; es ist

---

*) Compt. rend. XXIX, p. 169.

**) Von nun an führen die beiden Basen die Namen Methylamin und Aethylamin.

also etwas schwerer als die Luft. Der Versuch gab indessen eine um etwas höhere Zahl als die Theorie, welche 1,075 verlangt. Es rührt diefs ohne Zweifel daher, dafs bei der Temperatur von 25°, bei welcher der Versuch angestellt wurde, das Gas noch zu nahe an seinem Verdichtungspunkte ist.

Das gasförmige Methylammoniak ist von allen Gasen, welche man bis jetzt kennt, am leichtesten in Wasser löslich. Bei 12° löst ein Volum Wasser 1040 Volume davon auf; bei höherer Temperatur vermindert sich diese Löslichkeit, wie man es erwarten mufste. Bei 25° nimmt das Wasser nur noch sein 959faches Volum auf.

Es wird wie das Ammoniak sogleich von Kohle aufgenommen. Es bläut sogleich geröthetes Lackmuspapier und verbreitet in Berührung mit einem durch Salzsäure befeuchteten Glasstabe, dicke, weifse Nebel. Es absorbirt, wie Ammoniak, ein dem seinigen gleiches Volum Salzsäure und sein halbes Volum Kohlensäure. Von dem Ammoniak unterscheidet es sich durch folgende Eigenschaft: es entzündet sich in Berührung mit einer brennenden Kerze und verbrennt mit gelblicher Flamme.

Die Zusammensetzung des Methylamins wird durch die Formel $C_2 H_5 N = 4$ Volume dargestellt.

Diese Formel leitet sich aus folgenden eudiometrischen Analysen ab:

	I.	II.
Methylamidgas	23,3	26,5
Sauerstoff	67,7	71,0
Rückstand nach der Verbrennung	42,0	51,8
Kohlensäure	23,0	26,0
Stickstoff	12,5	14,5
Verbrannter Sauerstoff	54,4	59,7.

Eine elegante und schnelle Methode der Analyse besteht darin, das Gas mit Kalium in einer gebogenen Glasröhre zu erhitzen. Es bildet sich Cyankalium und Wasserstoff wird frei.

Die Lösung von Methylamin besitzt den starken Geruch des Gases selbst. Ihr Geschmack ist kaustisch und brennend.

Wirkt Jod auf die Lösung von Methylamin, so verwandelt es sich in ein granatrothes Pulver und die Flüssigkeit, welche sich kaum färbt, enthält jodwasserstoffsaures Methylamin, J H, C_2 H_5 N. Die rothe unlösliche Verbindung, welche sich unter diesen Umständen bildet, ist die dem Jodstickstoff analoge Verbindung.

Magnesiasalze, Thonerde-, Mangan-, Eisen-, Wismuth-, Uran-, Zinn-, Blei- und Quecksilbersalze werden durch Methylamin, wie durch Ammoniak gefällt. Zinksalze werden anfangs weifs gefällt, der Niederschlag löst sich aber in einem grofsen Ueberschufs des Fällungsmittels auf.

Kupfersalze werden bläulich-weifs gefällt; ein Ueberschufs des Fällungsmittels löst den Niederschlag leicht zu einer tiefblauen Flüssigkeit auf. Kadmium-, Kobalt- und Nickelsalze werden von Methylamin gefällt, ohne dafs ein Ueberschufs des Fällungsmittels den Niederschlag wieder auflöst.

Salpetersaures Silberoxyd wird durch Methylamin vollständig gefällt; das Silberoxyd löst sich leicht in einem Ueberschusse des Fällungsmittels auf. Ueberläfst man diese Lösung der freiwilligen Verdunstung, so schlägt sich ein dem Knallsilber analoger schwarzer Körper nieder. Diese Substanz explodirt weder durch Stofs, noch durch Einwirkung der Wärme. Chlorsilber selbst wird von einer Methylaminlösung aufgenommen. Chlorgold wird bräunlich-gelb gefällt; ein Ueberschufs des Fällungsmittels löst den Niederschlag leicht zu einer orangengelben Flüssigkeit auf. Eine concentrirte Lösung von Platinchlorid giebt mit Methylamin einen krystallinischen Absatz in orangengelben Blättchen, welcher aus dem Doppelsalze von salzsaurem Methylamin und Platinchlorid besteht.

Darstellung und Eigenschaften von Aethylamin.

Ich habe diese Base durch Zersetzung von salzsaurem Aethylamin mit Kalk dargestellt. Der Apparat wird in der Weise hergerichtet, wie ich es beim Methylamin beschrieben habe. Da indessen das Aethylamin sich leicht verdichtet und bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, so führt man die Gasleitungsröhre in einen mit Eis, oder besser mit einer Kältemischung umgebenen Kolben.

Das durch gelindes Erwärmen in Freiheit gesetzte Aethylamin destillirt über und verdichtet sich in der Vorlage.

In reinem Zustande stellt dasselbe eine leichte, sehr bewegliche und vollkommen durchsichtige Flüssigkeit dar. Es fängt bei 18° zu sieden an. Gießt man es auf die Hand, so verflüchtigt es sich augenblicklich und erzeugt dabei ein lebhaftes Gefühl von Kälte.

Es verbreitet einen äufserst durchdringenden ammoniakalischen Geruch; seine Causticität läfst sich mit der des Kalis vergleichen. Das Aethylamin bläut gerötbetes Lackmuspapier intensiv. In Berührung mit Salzsäure verbreitet es sehr dichte weifse Nebel. Jeder Tropfen Säure, den man hineingiefst, bewirkt in dem Moment, in welchem er sich mit der Base mischt, ein Zischen. Kaustischer Baryt oder Kali können mit ihr bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bleiben, ohne sie zu verändern.

Bei Annäherung eines brennenden Körpers entzündet sich das Aethylamin und verbrennt mit bläulicher Flamme.

Es ist mit Wasser in allen Verhältnissen unter bedeutender Erwärmung mischbar und diese Lösung besitzt genau dieselben basischen Eigenschaften, welche ich bei der Beschreibung des Methylamins erwähnt habe. Ich habe indessen bemerkt, dafs das Kupferoxydhydrat sich weniger leicht in Aethylamin als in Methylamin löst. Platinchlorid wird von Aethylamin nicht gefällt.

Vermischt man eine Lösung von Aethylamin mit Oxaläther, so trübt sich die Mischung bald; es bildet sich Alkohol und es scheiden sich sehr feine Krystalle einer Verbindung aus, welche zum Oxamid in derselben Beziehung steht, wie das Aethylamid zum Ammoniak. Es ist Aethyloxamid, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_6 H_6 N_2 O_2$ ausgedrückt werden mufs.

Die Zusammensetzung des wasserfreien Aethylamins wird durch die Formel $C_4 H_7 N$ dargestellt, welche aus den folgenden Analysen sich ableitet :

I. 0,266 Grm. Substanz gaben 0,523 Grm. Kohlensäure und 0,374 Grm. Wasser.

II. 0,284 Grm. Substanz gaben 74,7 CCm. Stickstoff bei 13° und 746,5 MM. Barometer.

III. 0,239 Grm. Substanz gaben 64,6 CCm. Stickstoff bei 13° und 755 MM. Barometer.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen :

	gefunden		berechnet
Kohlenstoff	54,4	»	54,3
Wasserstoff	15,9	»	15,5
Stickstoff	30,9	31,3	31,2
			100,0.

Hr. Wurtz*) theilte ferner der Academie über eine neue Basis, das *Valeramin*, Folgendes mit :

Das cyansaure Amyloxyd, das ich durch Destillation von amylschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali erhalten habe, wird von kaustischem Kali leicht zersetzt. Die durch Einwirkung der Wärme begünstigte Zersetzung bringt neben kohlensaurem Kali eine neue flüchtige Basis, *Valeramin*, hervor, welche überdestillirt, sobald man die Flüssigkeit kochen läfst. Man findet sie in der Vorlage in dem Wasser aufgelöst, welches sich verflüchtigt hatte und gleichzeitig verdichtet wurde.

*) Compt. rend. XXIX, 186.

Sättigt man diese Lösung von Valeramin mit Salzsäure, so erhält man ein neutrales salzsaures Salz, welches durch einfaches Verdampfen in weifsen, fettig anzufühlenden Schuppen gewonnen wird, die in Wasser sehr löslich und in Alkohol löslich sind. Bei der Analyse gab dieses Salz folgende Zahlen :

I. 0,2695 Grm. gaben 0,3085 Grm. Chlorsilber.

II. 0,3715 Grm. gaben 0,3845 Grm. Wasser und 0,658 Grm. Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	48,2	48,5
Wasserstoff	11,4	11,3
Chlor	28,3	28,7
Stickstoff	»	11,5
		100,0.

Diese Analyse stimmt mit der Formel $H\,Cl,\ C_{10}\,H_{11}\,N$ vollkommen überein.

Ich habe die Richtigkeit dieser Formel durch die Analyse des beim Vermischen der concentrirten Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Valeramin niederfallenden Doppelsalzes bestätigt. Da es in Wasser ziemlich leicht löslich ist, so thut man gut, der Mischung etwas Alkohol zuzusetzen. Hat man den Niederschlag gesammelt und ausgedrückt, so löst man ihn nochmals in kochendem Wasser auf. Beim Erkalten scheidet es sich in der Form von schönen, goldgelben Schuppen aus, deren Zusammensetzung durch die Formel $H\,Cl,\ C_{10}\,H_{13}\,N,\ Pt\,Cl_2$ dargestellt werden mufs, die sich aus folgenden Analysen herleitet.

I. 0,2005 Grm. Substanz gaben 0,065 Grm. Platin.

II. 0,3405 Grm. Substanz gaben 0,496 Grm. Chlorsilber.

III. 0,5075 Grm. Substanz gaben 0,381 Grm. Kohlensäure und 0,222 Grm. Wasser.

Diese Analysen geben folgende Zahlenresultate :

	Versuch	Rechnung
Platin	32,4	33,7
Chlor	36,0	36,3
Kohlenstoff	20,4	20,4
Wasserstoff	4,8	4,8
Stickstoff	»	4,8
		100,0.

Destillirt man salzsaures Valeramin mit Kalk, so geht das flüchtige Valeramin in die Vorlage über. Im reinen Zustande ist diese Basis flüssig; sie besitzt einen brennenden, zugleich bitteren Geschmack und einen stark ammoniakalischen Geruch. Sie ist in Wasser löslich; die Lösung fällt Kupfersalze und ein Ueberschufs des Fällungsmittels löst den Niederschlag zu einer tiefblauen Flüssigkeit auf. Diese Auflösung des Kupferoxydhydrats in Valeramin findet indessen, wie man bemerkt, schwieriger statt als bei dem Aethylamin, dem Methylamin und dem Ammoniak. Das Valeramin fällt salpetersaures Silberoxyd. Der Niederschlag besitzt eine fahle braune Farbe und setzt sich auf den Boden des Gefäfses als harzartige Masse ab. Ein Ueberschufs des Fällungsmittels entfärbt ihn und löst ihn vollständig auf.

Chlorsilber wird von Valeramin aufgelöst, aber schwieriger als von Ammoniak.

Bericht des Hrn. Dumas, über die Abhandlung des Hrn. Wurtz, in Betreff der neuen, dem Ammoniak analogen Verbindungen*).

Die Academie hat uns beauftragt ihr über die Arbeit, welche in der letzten Sitzung vorgetragen wurde, Bericht zu

*) Compt. rend. XXIX, 203.

erstatten und deren hauptsächlichste Resultate schon vor einiger Zeit bei ihrem Bekanntwerden, durch ihre Neuheit, ihre Wichtigkeit und ihre Einfachheit, das Interesse der Chemiker lebhaft erregt hatten.

In dem Bereiche der organischen Chemie giebt es eine Klasse von zusammengesetzten Verbindungen, welche wegen der Einfachheit ihrer Formeln, der Sicherheit ihrer Reactionen und der Symmetrie ihrer Beziehungen schon seit 20 Jahren das Vorrecht genieſsen, alle Blicke auf sich zu richten, die eifrigsten Untersuchungen hervorzurufen und alle Anstrengungen zu belohnen; eine unerschöpfliche Fundgrube, woraus zugleich die höchsten Gesetze der Naturkunde und die nützlichsten Anwendungen in der Praxis hervorgehen.

Es ist dieſs die Gruppe der Alkohole, Aetherarten, der fetten Säuren und der Fette, deren Studium soviel zur Verbindung der organischen Chemie mit der Mineralchemie beigetragen hat, welche zeigte, daſs die allgemeinen Gesetze, wonach man die Thatsachen in diesen beiden Zweigen der Wissenschaft ordnet, weit davon entfernt beide zu trennen, im Gegentheil ein Bestreben zeigen, dieselben immer mehr und mehr zu verschmelzen.

Wir wissen durch das Studium der Körper, welche diese Gruppe enthält, daſs der Holzgeist $C_2 H_2 + 2$ HO das erste Glied einer Reihe bildet, welche die am besten charakterisirten Alkohole umfaſst, von der allgemeinen Formel $n C_2 H_2$, 2 HO, oder allgemeiner $n C_m H_{m-b}$, 2 HO, worin b gleich 0 seyn kann, und daſs, wenn die Eigenschaften des Holzgeistes gegeben sind, die Eigenschaften aller übrigen Glieder sich vorhersehen lassen.

Wir wissen, daſs der Methyläther $C_2 H_2$, HO das erste Glied in der Reihe der Aetherarten ist, deren allgemeiner Ausdruck $n C_2 H_2$, HO, oder $n C_m H_{m-b}$, HO die Beziehungen und den Parallelismus mit der Reihe der Alkohole zeigt, welcher zugleich die Eigenschaften der Körper, die er ausdrückt, vor-

herzusagen erlaubt, im Falle die eines einzigen Gliedes oder besser zweier derselben bekannt sind.

Wir wissen ferner, dafs $C_2 H_2$, 2 O oder n $C_2 H_2$, 2 O, oder noch allgemeiner n $C_m H_{m-b}$, 2 O eine Menge von Körpern ausdrückt, wozu das Bittermandelöl, Zimmtöl, Aldehyd und viele durch merkwürdige und wichtige Producte ausgezeichnete Stoffe gehören.

Wir wissen endlich, dafs unter die Formel $C_2 H_2$, O_4 oder auch n $C_2 H_2$, O_4, oder n $C_m H_{m-b}$, O_4 die bekanntesten organischen Säuren sich einreihen lassen, von der Ameisensäure und Essigsäure bis zur Margarinsäure und Benzoësäure. Auch in diesem Falle war die vollkommene Symmetrie der Formeln durch die Symmetrie der Reactionen gerechtfertigt, so dafs hierdurch ein Mittel gegeben war, die Existenz der Zersetzungsproducte irgend eines Gliedes der Reihe vorherzusehen und vorherzusagen, wenn man die Producte irgend eines anderen Gliedes dieser Reihe kannte, mochten diese noch so entfernt von einander seyn.

Die zu diesen 4 Reihen gehörigen Körper, welche den Chemikern schon seit langer Zeit bekannt sind, wurden erst durch ein langsames und anhaltendes Studium ihrer Eigenschaften einander genähert und in natürliche Familien gruppirt. Es gereicht zu grofser Ehre und es ist ein seltenes Glück, wenn Jemand eine neue Reihe von derselben Natur entdeckt, um so mehr, wenn dieselbe durch die Zahl und Abwechslung ihrer Glieder ausgedehnt erscheint und besonders wenn Jemand durch ein auffallendes Beispiel zeigt, dafs die Wissenschaft mit Vertrauen den Weg betreten kann, welchen ihr die Synthese eröffnet.

Hr. Wurtz hat nun den Chemikern die Existenz einer neuen Reihe von Verbindungen dargelegt, welche von dem Ammoniak ausgehend, sich den allgemeinen Formeln anschliefsen, welche wir in allen vorhergehenden Fällen so

constant antreffen, $C_2 H_2$, $N H_3$, oder auch $n C_2 H_2$, $N H_3$, oder endlich besser $n C_m H_{m-b}$, $N H_3$.

Ebenso wie durch Zufügen von einem oder mehreren Aequivalenten Kohlenwasserstoff zu 2 Aeq. Wasser Alkohole entstehen; ebenso wie durch Zufügen von einem oder mehreren Aequivalenten desselben Kohlenwasserstoffs Aether sich bilden; ebenso wie durch Zufügen von einem oder mehreren Aequivalenten dieses Kohlenwasserstoffs man Säuren erhält, auf dieselbe Weise erhält man endlich durch Zufügen von einem oder mehreren Aequivalenten Kohlenwasserstoff zu einem Aequivalent Ammoniak organische Alkalien.

Hr. Wurtz bereichert demnach gleichzeitig die Wissenschaft mit vielen neuen Alkaloïden und mit einem Gesetz, welches uns die Abhängigkeit der Alkaloïde unter einander anzeigt und uns lehrt, wie man die schon bekannten Alkaloïde der neuen Reihe anschliefsen kann.

Er liefert den Untersuchungen ein weites und neues Feld, indem er die einfachste und allgemeinste Bildung der organischen Alkalien zeigt und der Chemie einen Weg eröffnet, der ihr erlauben wird, die zusammengesetztesten und nützlichsten Alkaloïde, wie Chinin, Morphin z. B. hervorzubringen.

Von dem Ammoniak ausgehend hat Hr. Wurtz bereits folgenden Alkaloïden ihren Platz im System angewiesen :

Ammoniak	$N H_3$	Anilin	$C_{12} H_4$, $N H_3$
Methyliak	$C_2 H_2$, $N H_3$	Picolin	$C_{12} H_4$, $N H_3$
Aethyliak	$C_4 H_4$, $N H_3$	Toluidin	$C_{14} H_6$, $N H_3$
Butyriak	$C_8 H_8$, $N H_3$	Coniin	$C_{16} H_{12}$, $N H_3$
Amyliak	$C_{10} H_{10}$, $N H_3$	Cumidin	$C_{18} H_{10}$, $N H_3$
Nicotin	$C_{10} H_4$, $N H_3$	Leucol	$C_{18} H_4$, $N H_3$.

Von diesen Alkaloïden wurden die vier *) ersten von Hrn.

*) Es scheint hier ein Irrthum stattzufinden, da Hr. Wurtz über die Verbindung $C_8 H_{11} N$ Nichts veröffentlicht hat. Dagegen hat

Wurtz entdeckt und untersucht. Ihre Aehnlichkeit mit Ammoniak ist in der That erstaunenswerth. Dasjenige Alkaloïd, welches sich diesem am meisten nähert, ahmt alle Eigenschaften desselben mit einer Treue nach, wie man diefs nur bei den einander zunächst stehenden Körpern der anorganischen Chemie, z. B. dem Kali und Natron finden kann.

Da jedes dieser Alkaloïde alle Producte hervorbringen kann, welche dem Ammoniak ihre Entstehung verdanken, d. h. Salze, Amide und die Doppelverbindungen, deren das Ammoniak eine so zahlreiche Menge liefert, so wird ihr Studium die Chemie gewifs mit Tausend neuen Arten bereichern, unter welchen die Künste unbekannte Hülfsmittel, die Physiologie unvorhergesehene Erklärungen, die chemischen Theorien kostbare Mittel zur Controlle finden werden.

Bemerkung der Redaction.

Es ist vielleicht angemessen, die im Vorhergehenden von Hrn. Dumas aufgestellte Ansicht über die Constitution der Alkaloïde, welche mit der schon vor längerer Zeit von Berzelius durchgeführten Theorie übereinkommt, mit einer anderen Ansicht zu vergleichen, welche vor mehr als zwölf Jahren in dem Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorf und Wöhler veröffentlicht wurde. In dem von J. L. verfafsten Artikel: Organische Basen, heifst es nämlich (Band I. S. 698):

„Wenn man die Verbindung NH_2, nämlich das Amid, als ein zusammengesetztes Radical betrachtet, welchem die Eigenschaften von Radicalen zukommen, die den Eigenschaften der Säureradicale entgegengesetzt sind, so ist es klar, dafs das

---

Hr. Gerhardt dem von Anderson entdeckten Petinin (diese Annal. LXX, 36) diese Formel beigelegt.

d. Red.

Ammoniak eine Wasserstoffverbindung eines basischen Radicals darstellt, in seiner Zusammensetzung ähnlich dem Cyanwasserstoff, aber entgegengesetzt in allen seinen Eigenschaften. Der Cyanwasserstoff verhält sich wie eine Säure, der Amidwasserstoff, besitzt alkalische Eigenschaften, eine Verschiedenheit, welche abhängig ist von dem Character der organischen Radicale, welche sie enthalten. Wir wissen nun, dafs das Amid (das zusammengesetzte Radical des Ammoniaks) den Sauerstoff in vielen organischen Säuren Aequivalent für Aequivalent vertreten kann und wir finden, dafs die neuen Verbindungen, welche hierdurch entstehen, den Character als Säure gänzlich eingebüfst haben . . . . . .

„Wenn die Radicale der Oxalsäure, Bernsteinsäure, die mit Sauerstoff vereinigt Verbindungen bilden von entschieden sauren Eigenschaften, wenn diese Radicale mit Amid vereinigt ihren Character als Säureradicale gänzlich einbüfsen, so ist auf der anderen Seite der Schlufs nicht widersinnig, dafs das Amid mit zusammengesetzten Radicalen vereinigt, die ihm in seinen Eigenschaften näher stehen, dafs es mit diesen Verbindungen bildet, die den Character des Ammoniaks besitzen, welche also organische Basen sind . . . . . .

Wenn wir im Stande wären den Sauerstoff in dem Aethyl- und Methyloxyd, in den Oxyden von zwei basischen Radicalen, zu vertreten durch 1 Aeq. Amid, so würden wir ohne den geringsten Zweifel Verbindungen haben, die sich ganz dem Ammoniak ähnlich verhalten würden. In einer Formel ausgedrückt würde also $C_4\ H_5 + N\ H_2 = Ae + Ad$ basische Eigenschaften besitzen. Es ist nun neuerdings von Fritzsche das von Unverdorben entdeckte Krystallin, was die Eigenschaften des Ammoniaks als Salzbasis betrachtet besitzt, untersucht worden, seine Formel ist $C_{12}\ H_7\ N$ und es ist leicht möglich, dafs es die Amidverbindung eines dem Aethyl ähnlichen Radicals $C_{12}\ H_5 + Ad$ darstellt. So ist es denn, wie erwähnt, denkbar,

dafs die organischen Basen Amidverbindungen sind, worin 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt und vertreten ist durch ein zusammengesetztes Radical, ähnlich dem Amid selbst in seinen chemischen Eigenschaften. Diese Radicale könnten, wie das Cyan, Stickstoff, sie könnten Sauerstoff enthalten, wie das zusammengesetzte Radical des Harnstoffs; aber welches auch die Zusammensetzung des mit Amid verbundenen Radicals seyn möge, die Verbindungen selbst müfsten den Character des Ammoniaks behaupten . . . . . "

Untersuchungen über das Terpentinöl;

von *H. Deville* *).

Die Resultate der folgenden Versuche sind von dem Verf. schon im Jahre 1843 in einer kurzen Notiz (Revue scientif. T. XV, p. 66) mitgetheilt worden; aus der jetzt erschienenen vollständigen Abhandlung führen wir Folgendes an :

Verbindungen mit Wasser. Als das vortheilhafteste Verhältnifs zur Darstellung des Terpins (Terpentinölhydrats) führt der Verf. an : 4 Liter käufliches Terpentinöl, 3 Liter Alkohol von 85 pC. und 1 Liter käufliche Salpetersäure. Nach Verlauf von einem Monat oder 6 Wochen haben sich schon 250 Grammen sehr reine Krystalle abgeschieden, die sich mit der Zeit noch vermehren. Citronenöl und Bergamottöl geben bei gleicher Behandlung dasselbe Resultat. Copaivaöl färbt sich mit Salpetersäure sehr und gab erst nach sehr langer Zeit eine so

*) Auszug aus den Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. Tom. XXV, p. 80.

kleine Menge von Krystallen, dafs Deville sie nicht analysiren konnte.

Bringt man Terpentinöl und krystallisirbare Essigsäure zusammen, so bemerkt man selbst nach mehreren Jahren keine Krystallbildung. Beide Körper bleiben ohne sich aufzulösen oder zu verbinden. Setzt man indessen der Mischung wenige Tropfen Salpetersäure zu, so findet die Auflösung in einigen Tagen statt und bald scheiden sich Krystalle ab.

Die Rolle, welche die Salpetersäure bei der Verbindung des Terpentinöls mit Wasser spielt, läfst sich schwierig ermitteln, die Säure vermehrt nicht die Löslichkeit des Oels in Alkohol, sondern vermindert sie vielmehr. Verdünnter Alkohol, beinahe absoluter Alkohol, sowie mit Essigsäure angesäuerter Alkohol zeigten nach mehrjährigem Stehen mit Terpentinöl keine Wirkung auf dasselbe. Deville glaubt, dafs die bei der Aufbewahrung von Terpentinöl in feuchten Gefäfsen sich bildenden Krystalle eine von derjenigen der vorhergehenden Verbindung verschiedene Krystallform besitzen, sowie auch, dafs die aus der Mischung von Essigsäure und Salpetersäure sich abscheidenden Krystalle in Hinsicht der Form durch ihre Umkrystallisation aus Alkohol eine Aenderung erleiden. Er beschreibt dieselben als gerade Prismen mit rectangulärer Basis. (Welche derselben ist nicht angegeben).

Die Krystalle schmelzen bei 103 bis 105°; 100 Thle. Alkohol von 85 pC. lösen bei 10° 14,49 Thle. auf. Die Zusammensetzung derselben ist $C_{20} H_{22} O_6$.

Erhitzt man das Terpin über den Schmelzpunkt, so zersetzt es sich rasch in Wasser und ein neues Hydrat*), welches

*) Es ist auffallend, dafs, während die analytischen Resultate *aller* übrigen in dieser Abhandlung erwähnten Substanzen ausführlich mitgetheilt sind, sie für diesen Körper $C_{20} H_{18} O_2$ fehlen; aufserdem ist desselben in der früheren Mittheilung (Rev. scientif. XV, 66)

nur noch 2 Aeq. Wasser enthält und sich fast vollständig verflüchtigt. Der Rückstand ist unmerklich. Blanchet und Sell haben einen ebenso zusammengesetzten Körper, der aus Terpentinöl dargestellt war, analysirt.

Durch Einwirkung der Wärme, oder beim Aussetzen in den leeren Raum, verliert das Terpin 2 Aeq. Krystallwasser, welche es an feuchter Luft wieder aufnimmt. Auch bei der Behandlung des entwässerten Terpins mit Alkohol von 85 pC. nimmt es das verlorene Wasser wieder auf. Die Dampfdichte desselben wurde gleich 6,257 gefunden; die Rechnung nach der Formel $C_{20}\ H_{20}\ O_4$ giebt 6,01. Es siedet constant bei 250° und ist ohne Rückstand flüchtig.

Durch Destillation des Terpins mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man ein farbloses Oel, welches sich durch Rectification leicht in zwei Körper von verschiedener Flüchtigkeit trennen läfst: einer derselben ist das *Tereben* ($C_{20}\ H_{16}$), leicht kenntlich an seinem Geruch, seiner Leichtflüssigkeit und Zusammensetzung; das andere Oel ist weit dickflüssiger, siedet bei höherer Temperatur, ist schwerer als das erste und besitzt einen characteristischen Dichroïsmus, welcher es bald blau, bald farblos erscheinen läfst. Es ist das Colophen ($C_{40}\ H_{32}$); die Analyse dieser Oele ergab:

	Tereben	Colophen	berechnet
Kohlenstoff	88,1	88,1	88,24
Wasserstoff	11,9	11,8	11,76.

Terpentinöl verhält sich bei Gegenwart von Phosphorsäure genau wie das Terpin: wie dieses wird es in Colophen und Tereben übergeführt. In gleicher Weise erleidet das Citronenöl

---

keine Erwähnung gethan; auch beruht es auf einem Irrthume, dafs Hr. Deville der von Blanchet und Sell analysirten Substanz die Formel $C_{20}\ H_{18}\ O_2$ zuschreibt; diese Chemiker haben vielmehr die Formel $C_{10}\ H_{10}\ O_2$ oder $C_{20}\ H_{20}\ O_4$ aufgestellt.

d. Red.

durch Phosphorsäure eine Umwandlung in Tereben und Colophen; das hierbei erhaltene Tereben gab bei Behandlung mit Salzsäure einen flüssigen Campher von der Formel $C_{40} H_{32}$, HCl.

Durch Behandlung des wasserhaltigen oder entwässerten Terpins mit Salzsäure erhielt Deville die salzsaure Verbindung $C_{20} H_{18} Cl_2$, welche von dem festen Terpentincampher wesentlich verschieden, dagegen mit dem Campher aus Citronenöl identisch seyn soll. Beide besitzen den Schmelzpunkt von 44°; erhitzt man die Verbindung, so verliert sie Salzsäure; bei der Behandlung mit Kalium erhält man ein flüssiges farbloses Oel, von dem Geruch des Citronenöls *). Hat man die Zersetzung bei möglichst niederer Temperatur vorgenommen, so besitzt das erhaltene Product den lieblichen Geruch der Citrone. Kocht man dagegen den Campher und befreit ihn dadurch möglichst von Säure, so dafs die Zersetzung durch Kalium bei höherer Temperatur stattfindet, so gleicht der Geruch des Products dem des *Citrens*, oder dem Körper, welcher durch die Einwirkung von Kalk auf Citronenöl entsteht. Die Analyse dieses Körpers ergab:

	gefunden	berechnet ($C_{10} H_8$)
Kohlenstoff	88,04	88,24
Wasserstoff	11,82	11,76.

Es ist diefs die dem Terpentinöl und Citronenöl gemeinschaftliche Zusammensetzung.

Bei der Behandlung des Terpentinöls mit salpetersäurehaltigem Alkohol, erhält man noch eine Substanz, welche als flüssiges Terpentinölhydrat betrachtet werden kann. Nach mehrjähriger Berührung entstand keine Vermischung der zwei

*) Bei der Bildung des Citronenöls aus dem Campher mufs sich der Formel nach Wasserstoff entwickeln, dessen in der Abhandlung keine Erwähnung geschieht, $C_{20} H_{18} Cl_2 + K_2 = C_{20} H_{16} + 2 K Cl + 2 H$.

Schichten und das Terpentinöl verwandelte sich nicht vollständig in Terpin. Beim Erhitzen des zähflüssigen Oels, welches auf der Salpetersäure schwamm, gieng zuerst Wasser, hierauf Terpentinöl und endlich eine eigenthümliche Flüssigkeit über, welche den analytischen Resultaten nach zu urtheilen, die Elemente des Wassers in seiner Zusammensetzung enthalten mufste, und welches vielleicht nur flüssiges Terpentinölhydrat in unreinem Zustande darstellte. Die Analyse ergab nämlich :

		$C_{20}\ H_{20}\ O_4$
Kohlenstoff	76,4	69,8
Wasserstoff	11,6	11,6
Sauerstoff	12,0	18,6
	100,0	100,0.

Elemiöl. Dasselbe ist früher von Stenhouse *), sowie von Deville **) untersucht worden. Letzterer Chemiker theilt jetzt seine neueren Beobachtungen über dieses Oel mit.

Es giebt verschiedene Arten von Elemiharz, welche von einander durch ihre Consistenz, sowie durch die Menge beigemengter Holzsubstanz verschieden sind. Das Harz ist in der That bald weich, wie dicker Honig, bald hart und fest, je nach der Stärke der Veränderung, welche die Berührung mit Luft auf dasselbe ausübt. Man begreift daher, dafs die durch Destillation aus dem Harze gewonnenen Mengen von Oel sehr bedeutend von einander abweichen können, wie diefs auch die von Stenhouse, Bonastre und Deville erhaltenen Zahlen zeigen. Harz von guter Qualität giebt mehr als 13 pC. Oel.

Das auf die gewöhnliche Weise gereinigte Oel stellt eine farblose Flüssigkeit von grofser Durchsichtigkeit und Beweglichkeit dar; es besitzt einen ziemlich angenehmen Geruch. Sein spec. Gewicht ist 0,849 bei 11°, sein Brechungscoefficient

*) Diese Annalen XXXV, 304.

**) Compt. rend. XXII, 184.

1,4719 bei 14°, derselbe also wie für das Terpentinöl und die meisten der ihm isomeren Oele. Es lenkt die Polarisationsebene nach links ab; sein Drehungsvermögen ist 90° 30′; es gehört demnach zu den am stärksten nach links drehenden Substanzen.

Sein Siedepunkt ist sehr constant bei 174° bei 755 MM. Druck.

Die Zusammensetzung ist, wie schon Stenhouse gefunden, dieselbe wie die des Terpentinöls:

	Aeq.	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	20	88,24	88,0	88,1
Wasserstoff	16	11,76	11,9	11,9
		100,00.		

Auch die Dampfdichte stimmt mit der des Terpentinöls überein. Deville fand 4,84, die Rechnung verlangt 4,76.

Deville erhielt einen festen und einen flüssigen Campher aus diesem Oel; beide besitzen dieselbe Zusammensetzung und sind isomer mit dem Campher aus Citronenöl. Bei der Analyse gaben sie:

	Aeq.	berechnet	gefunden		
Kohlenstoff	10	57,4	57,3	57,3	57,5
Wasserstoff	9	8,6	8,7	8,7	8,7
Chlor	1	34,0	34,0	34,0	33,8
		100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Salzsäuremenge, welche Elemiöl absorbiren kann, ist beträchtlich; sie geht bis 47,7 pC. vom Gewicht des Elemiöls und zur Darstellung des krystallisirten Camphers mufs man den Gasstrom andauern lassen, bis der Sättigungspunkt lange Zeit überschritten ist. Das Oel bleibt hierbei flüssig, aber der feste Campher setzt sich leicht ab, sobald der Säureüberschufs an der Luft weggegangen ist. Das Rotationsvermögen dieses Camphers ist 0, wie bei dem isomeren Citronencampher.

Gomartöl. Das Gomartharz stammt von einem Baume aus der Familie der Terebinthaceae ab, welcher auf den Antillen unter dem Namen Gummibaum oder Gomart (Bursera gummifera Linn.) bekannt ist. Die von Guadeloupe geschickten Proben zeigten folgende Eigenschaften : das Harz ist fest und trocken, nur im Innern der Stücke noch etwas weich. Es ist fast vollkommen weifs und von krystallinischer Textur. Einige Höhlungen in der Masse erschienen mit kleinen glänzenden Krystallen ausgekleidet. Der Geruch desselben steht in der Mitte zwischen dem des Terpentins und dem des Elemiharzes und ist daher beinah angenehm. Es ist wenig schmelzbar und zertheilt sich in kochendem Wasser zu zahlreichen zähen Körnern.

Destillirt man das Harz mit Wasser, so verliert es sein Oel nur langsam und man erhält nur etwa 4,7 pC. Oel, welches stets gefärbt ist. Man reinigt es, indem man es längere Zeit mit festem Kalihydrat in Berührung läfst, hierauf mit Kalium behandelt und destillirt. Man erhält hierdurch ein farbloses, vollkommen durchsichtiges Oel.

Der Geruch des Gomartöls erinnert sehr an den des Terpentinöls. Die Zusammensetzung und die Condensation ihrer Elemente ist die nämliche :

	Aeq.	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	20	88,24	88,2	88,0
Wasserstoff	16	11,76	11,8	11,9
		100,00.		

Die Dampfdichte wurde zu 4,70 gefunden; die Rechnung giebt 4,76.

In der Sättigungscapacität nähert sich das Gomartöl dem Citronenöl. Behandelt man das erste dieser Oele mit Salzsäure, so erhält man zwei schwierig von einander trennbare Producte. Durch starkes Erkälten und Auspressen zwischen Fliefspapier kann man einen festen Campher abscheiden, welcher in sei-

denartigen Nadeln von glänzender Weifse krystallisirt. Derselbe ist mit Citronenölcampher isomer.

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	10	57,4	57,4
Wasserstoff	9	8,6	8,8
Chlor	1	34,0	33,8
		100,0	100,0.

Ueber die Trennung einiger Säuren der Reihe $(C\,H)_n\,O_4$;

von *Justus Liebig.*

Um in einem Gemenge von Buttersäure und Valeriansäure kleine Mengen der einen oder andern Säure zu entdecken und zu scheiden und eine zur Analyse geeignete Säure aus einem solchen Gemenge darzustellen, verfährt man vortheilhaft auf folgende Weise :

Man sättigt einen Theil des Säuregemenges mit Kali oder Natron, fügt zu diesem neutralisirten Theil die übrige Säure und unterwirft das Ganze der Destillation.

Es treten hier zwei Fälle ein :

Wenn die Valeriansäure im Gemenge mehr betrug als erforderlich war um alles Alkali zu neutralisiren, so enthält der Rückstand keine Buttersäure mehr, sondern *reine Valeriansäure.*

Betrug die Menge der Valeriansäure weniger, so bleibt eine verhältnifsmäfsige Menge Buttersäure neben aller Valeriansäure im Rückstande, aber das Destillat ist alsdann frei von letzterer und besteht aus *reiner Buttersäure.*

Die Menge der gemengten Säure, welche man mit dem Alkali neutralisirt, mufs nach der Menge Valeriansäure bemessen werden, welche man darin voraussetzt. Vermuthet man in dem

Gemenge z. B. 10 pC. Valeriansäure, so wird $\frac{1}{10}$ des Gemenges neutralisirt. Hat man eine Valeriansäure, worin sich 10 Procente Buttersäure befinden, die man davon scheiden will, so müssen $\frac{9}{10}$ der Säure neutralisirt werden.

Man bemerkt leicht, dafs man durch eine einzige Operation stets eine der Säuren rein bekommt. Entweder ist das Destillat *reine Buttersäure* und dann bleibt im Rückstande ein Gemenge von Valeriansäure und Buttersäure; oder das Destillat enthält Buttersäure und Valeriansäure zugleich und in diesem Fall enthält der Rückstand *reine Valeriansäure.*

Durch fortgesetzte gleiche Behandlung des gemengten Rückstandes oder des gemengten Destillats, d. h. partieller Sättigung und Destillation, gelingt es, aus diesem Reste wieder eine Portion der einen oder andern Säure rein zu bekommen und man erreicht zuletzt eine vollkommene Trennung, wie sie durch blofse Destillation der Säuren kaum zu bewirken ist.

Da die genannten beiden Säuren einen ungleichen Siedpunkt haben, so kann man sich denken, dafs das Natron, indem es sich mit der einen und zwar mit der minder flüchtigen, hier der Valeriansäure, verbindet, dieser die Verdampfbarkeit bei dem Wärmegrad nimmt, bei welchem die andere siedet. Wenn in einer Mischung von Valeriansäure und Buttersäure, die Valeriansäure feuerbeständig bei dem Siedpunkte der Buttersäure gemacht wird, so kann natürlich die letztere in reinem Zustande davon abdestillirt werden.

Eine Mischung von Valeriansäure mit Essigsäure, oder Buttersäure mit Essigsäure verhält sich durchaus verschieden unter denselben Umständen. Wenn man eine solche Mischung theilweise mit Kali neutralisirt und dann der Destillation unterwirft, so geht nicht, wie man denken sollte, vorzugsweise die Essigsäure über, sondern die beiden andern Säuren, obwohl der Siedpunkt der Essigsäure über 50° niedriger ist, wie der der Buttersäure und über 70° niedriger als wie der der Valerian-

säure. Der Grund hiervon liegt in der Bildung eines sauren essigsauren Salzes, welches durch keine der beiden anderen Säuren zersetzbar zu seyn scheint.

Setzt man zu einer Auflösung von neutralem essigsaurem Kali, Valeriansäure, so löst sich diese sogleich und in Menge auf; in saurem essigsaurem Kali bleibt die Valeriansäure in ölartigen Tropfen schwimmen, sie scheint sich darin nicht in gröfserer Menge wie im Wasser zu lösen.

Unterwirft man eine Auflösung von *neutralem* essigsaurem Kali, der man Valeriansäure im Ueberschufs zugesetzt hat, der Destillation, so geht Valeriansäure über und es bleibt im Rückstande saures essigsaures Kali, nebst valeriansaurem Kali.

Setzt man zu *saurem* essigsaurem Kali Valeriansäure hinzu und destillirt, so geht die Valeriansäure über und es bleibt das saure essigsaure Salz frei von Valeriansäure zurück.

Die Buttersäure verhält sich vollkommen der Valeriansäure gleich:

Wenn man demnach eine essigsäurehaltige Buttersäure oder Valeriansäure theilweise mit Kali sättigt und destillirt, so bleibt entweder alle Essigsäure als saures Salz nebst Buttersäure zurück und in diesem Fall ist die übergehende Säure rein und frei von Essigsäure; oder es bleibt im Rückstande blofs die Essigsäure, in diesem Fall enthält das Destillat noch Essigsäure, die man durch eine zweite gleiche Behandlung von der Buttersäure oder Valeriansäure trennen kann.

Ueber die Zusammensetzung des Styracins; von *R. F. Marchand.*

In den *Annalen der Chemie und Pharmacie* Bd. LXX, S. 1 theilt Hr. Fr. Toel eine Untersuchung über das Styracin

mit, dessen Zusammensetzung er durch die Formel $C_{30} H_{14} O_3$ ausgedrückt fand. Diese giebt procentisch:

C_{30}	2250	82,57
H_{14}	175	6,42
O_3	300	11,01
	2725	100,00.

Vor zehn Jahren habe ich das Styracin, welches Herr E. Simon dargestellt hatte, analysirt, und war zu der Zusammensetzung $C_{24} H_{11} O_2$ gelangt, welche den einfachsten Ausdruck der von mir gefundenen Zusammensetzung darstellte; aufserdem liefs sich durch diese Formel die Bildung der Zimmtsäure aus dem Styracin ungezwungen ableiten. Diese Formel giebt indessen (C = 76,43) 84,47 pC. Kohlenstoff, so dafs scheinbar eine sehr grofse Differenz zwischen meinen Analysen und denen des Hrn. Toel besteht.

Bei der Vergleichung der früher und jetzt gefundenen Zusammensetzung für organische Körper ist es jedoch nöthig, die unmittelbar erhaltenen Werthe zusammenzustellen, die den daraus abgeleiteten Zahlen verschiedener Berechnungen zu Grunde gelegt sind.

Von den zahlreichen, wohl mit einander übereinstimmenden Analysen, die ich mit dem Styracin angestellt habe, theile ich nur die mit, welche die gröfste Kohlensäuremenge geliefert.

0,5795 Grm. gaben 1,766 $\dot{C}$ und 0,329 Grm. $\dot{H}$ = 83,11 pC. C und 6,38 pC. H.

Nach der früher angenommenen Zusammensetzung der Kohlensäure würde sich berechnen 84,26 pC. C und 6,34 pC. H. Hierbei ist noch eine kleine Correction anzubringen, welche man früher bei den Analysen, die mit gasförmigem Sauerstoff ausgeführt worden waren, Anfangs nicht beachtet; nämlich, das Gewicht des in dem Kaliapparate enthaltenen Sauerstoffs, welcher die spec. leichtere Luft verdrängt hatte. Diese Differenz steigert sich bei einem Liebig'schen Kugelapparat und einer Uförmigen Kaliröhre

bis auf 8 ja 10 Milligramm. Zieht man diese 8 Milligramme von den gefundenen 1,766 Grm. Kohlensäure ab, so ergeben sich 82,71 pC. C.

Die Verschiedenheit der Analysen des Hrn. Toel und der meinigen ist also nur eine scheinbare.

Zusammensetzung eines Londoner Trinkwassers (von der Hampstead Water-works Company);

von *John Mitchel.*

Die Analyse ergab in 10000 Theilen Wasser :

Schwefelsäure	0,975
Chlor	1,566
Kieselsäure	0,041
Kalk	0,567
Kali	0,253
Natron	1,621
Phosphorsäure	0,039
Kohlensäure	0,694
Quellsäure	0,024
Quellsatzsäure	0,012
Extractivstoff	0,024
Eisen u. Mangan	Spuren
Summe	5,816.

Zusammensetzung des Themsewassers;

von *John A. Ashley.*

In 100 Litern sind enthalten :

Schwefelsaures Kali	0,385	Grammen
„ Natron	4,436	„
Chlornatrium	3,389	„
Chlormagnesium	0,114	„
Chlorcalcium	9,963	„
Kohlensaurer Kalk	11,595	„
Kieselsäure	0,177	„
Phosphorsäure	Spuren	
Thonerde	Spuren	
Unlösliche organische Subst.	6,656	Grammen
Lösliche organische Substanz	3,340	„
	40,055	„

Der Gehalt an freier Kohlensäure beträgt 0,005105 Grm. oder 27,1906 CCentim. in einem Liter Wasser.

Ausgegeben den 17. November 1849.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LXXII.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band CIV.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1849.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LXXII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1849.

Inhaltsanzeige des LXXII. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf das durch Jod hervorgebrachte Oxydationsproduct der xanthogensauren Salze; von Dr. Heinrich Debus 1

Beiträge zur Identitätslehre der schwefel- und stickstoffhaltenden Thier- und Pflanzenstoffe; von Dr. Franz Keller 24

Ueber die durch Einwirkung des salpetersauren Bleioxyds auf Blei entstehenden Salze; von Dr. Th. Bromeis 38

Ueber die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit Salpetersäure; von M. C. Marignac 55

Beiträge zur Geschichte der Quecksilbersalze; von C. Gerhardt . 74

Nachtrag zu der Abhandlung über die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Vegetabilien, als die Quellen von künstlichen Alkaloïden; von Dr. John Stenhouse 86

Notiz über die Zusammensetzung des Leucins; von A. Strecker . 89

Ueber die chemische Formel des basisch chinasauren Kupferoxyds; von P. Kremers 92

Vorschriften zur Darstellung des Chloroforms 94

Neues Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus Zuckerrohr und Runkelrüben; von Melsens 101

Die quantitative Bestimmung von Zucker und Stärkmehl mittelst Kupfervitriol; von H. Fehling 106

Seite

Analytische Untersuchung der in der Porcellanmalerei angewandten rothen Schmelzfarben; von Salvétat 114

Bemerkungen über die Löthrohrreactionen von Baryt, Strontian etc.; von Dr. Sheridan Muspratt 118

Ueber kohlensaure Thonerde; von Dr. Sheridan Muspratt . . . 120

Zweites Heft.

A. *Physik.*

Durchgang des Wasserstoffgases durch starre Körper 121

Ueber latente Schmelzwärme 122

Specifische Wärme des Kaliums, des Bleis, des starren Quecksilbers und Broms 127

Siedepunkt der Kohlensäure und des Stickstoffoxyduls 132

Schmelzen und Verflüchtigen schwer schmelzbarer Körper 133

Strahlende Wärme 136

Drehung der Polarisationsebene durch Flüssigkeiten, Saccharimetrie etc. 145

Zur Photographie 172

Farbige Lichtbilder 176

Lichtbilder auf Papier 178

Ueber Magnetismus und Diamagnetismus 182

Wärmeentwickelung bei dem chemischen Processe 202

B. *Chemie.*

a. Allgemeine chemische Verhältnisse.

Aequivalente der einfachen Körper 212

Kohlensäuregehalt der Atmosphäre in den Alpen 216

Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft 218

Zusammensetzung der durch die Respiration in geschlossenen Räumen veränderten Luft 220

Zusammensetzung des Wassers vom todten Meer 220

Zusammensetzung des Wassers des mittelländischen Meeres . . . 221

b. Unorganische Verbindungen.

Ozon 222

Bereitung von Stickstoffgas 225

Seite
Darstellung gasförmiger Brom- und Jodwasserstoffsäure 225
Specifisches Gewicht der wasserhaltigen Schwefelsäure 226
Schwefligsaure Salze 228
Modificationen der Metaphosphorsäure 228

Drittes Heft.

Unlösliche alkalihaltige Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure . . 249
Verbindungen des Lithions mit der Phosphorsäure 250
Phosphorsaures Silberoxyd, ein Mittel zur Entfernung von Chlormetallen aus Lösungen 253
Phosphoroxybromid 253
Verbindungen der Borsäure mit Bleioxyd 254
Verbindungen von Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd 256
Darstellung des reinen Kobaltoxyds 257
Dreifach chromsaures Kali 258
Doppelsalze der Arseniksäure 259
Verbindungen des Titans 259
Darstellung einiger krystallisirten Mineralien 262
Anwendung des Platins in der Porcellanmalerei 263
Zusammensetzung der anorganischen Bestandtheile der Knochen . . 263

c. Organische Verbindungen.

Basisches Cyanblei 265
Ferridcyankalium-Natrium 266
Ameisensäure in Brennnesseln 267
Baldriansäure aus Safflor 267
Neue fette Säure aus dem Oel von Bassia latifolia 268
Zusammensetzung der Talgsäure 272
Zusammensetzung der Shea-Butter und des chinesischen vegetabilischen Talgs 273
Nitroverbindungen der Benzoëreihe und ihre Abkömmlinge 274
Trockne Destillation des benzoësauren Kalks 279
Ueber einige Zersetzungsproducte des Indigos 282
Zersetzungsproducte der Aloë durch Salpetersäure 285
Silberverbindungen des Succinimids 291

Seite

Trockne Destillation des camphorsauren Kalks 293
Zusammensetzung des Boraxweinsteins 295
Igasursäure 296
Chlorpikrin 296
Neue Verbindungen des Naphtalins 297
Chinoïdin 301
Bibromcinchonin 305
Nitroharmalidin 306
Peucedanin 308
Zusammensetzung des Imperatoriaöles 313
Cerinin 315
Darstellung des Santonins 316
Gänsegalle 317
Zucker in der Leber 318
Zucker im Eiweifs 319
Harmalaroth 319
Sandelholz 320
Wirkung der pankreatischen Flüssigkeit bei der Verdauung . . . 322

d. Analytische Beiträge.

Anwendung des Salmiaks in der analytischen Chemie 324
Verfahren zur Entdeckung von Jod und Brom 328
Trennung einiger Metalle mittelst Schwefelwasserstoff auf trocknem Weg 329
Bestimmung der Phosphorsäure und Trennung derselben von den Basen 331
Quantitative Bestimmung des Arseniks 336
Ueber die quantitative Bestimmung des Antimons; von H. Rose . . 340
Ueber die quantitative Bestimmung des Fluors; von H. Rose . . 343
Auffindung von Chloroform im Blut 347
Aschenanalysen 349
Aschenanalysen; von Thornt. Herapath 350

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXII. Bandes erstes Heft.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf das durch Jod hervorgebrachte Oxydationsproduct der xanthogensauren Salze;

von Dr. *Heinrich Debus*,
Assistenten am chemischen Laboratorium zu Marburg.

Wenn man unsere Ansichten mit den angestellten Versuchen über die von Zeise entdeckte Xanthogensäure *) vergleicht, so erscheint es mehr als wünschenswerth, diesen interessanten Gegenstand einem gründlicheren Studium zu unterwerfen. Der geeignetste Ausgangspunkt einer solchen Untersuchung schien mir die von Desains **) vermittelst Jod hervorgebrachte Oxydationsstufe dieser Säure zu seyn, weil sie sich mit Leichtigkeit in gröfserer Menge rein erhalten läfst und sich durch ihre Beständigkeit vor den anderen hierher gehörenden Körpern auszeichnet.

Am vortheilhaftesten wendet man zur Darstellung dieses Körpers das xanthogensaure Kali oder Bleioxyd an. Die Kaliverbindung wurde nach der Methode von Sacc, die Bleiverbindung nach einem Verfahren dargestellt, das ich seiner Bequemlichkeit wegen etwas ausführlicher beschreiben will.

*) Pogg. Annal. XXXII und XXXV; Couerbe in Erdmann's und Marchand's Journal f. pr. Chemie XXIII; Berz. Lehrb. 5. Aufl. Bd. V, S. 754.

**) Annal. de Chim. et de Phys. XX, 496; diese Annal. LXIV, 325; Journ. f. pr. Chem. XLII, 292.

Xanthogensaures Bleioxyd.

In gewöhnlichem Spiritus wird eine beliebige Menge Kalihydrat aufgelöst, zu der Flüssigkeit eine dem angewandten Kali entsprechende Quantität Schwefelkohlenstoff und Bleioxydhydrat zugefügt und das Ganze unter öfterem Umschütteln 6 bis 8 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit findet man einen Theil des Bleioxyds in Schwefelblei verwandelt, welches mit grofsen farblosen Krystallen von xanthogensaurem Bleioxyd gemengt ist, ein anderer Theil desselben ist von dem Kali aufgelöst. Man filtrirt die Flüssigkeit von dem schwarzen Niederschlag ab und verdünnt dieselbe so lange mit Wasser, als eine milchige Trübung beobachtet wird. Nach einigen Minuten klärt sich das so behandelte Filtrat, unter Ausscheidung des xanthogensauren Bleioxyds in langen farblosen Nadeln, welche in Masse das Ansehen der sogenannten Flockseide haben. Die Mutterlauge von diesem Bleisalz giebt bei dem Eindampfen ein Gemenge von Schwefelkalium, dithionigsaurem, kohlensaurem und sulfokohlensaurem Kali.

Schwefelkohlenstoff, Kalihydrat und Alkohol geben xanthogensaures Kali, welches neben einer Lösung von Bleioxyd in Kali in der Flüssigkeit enthalten ist. Bei dem Verdünnen mit Wasser bemächtigt sich das letztere des Kali's und das Bleioxyd verbindet sich mit der Xanthogensäure.

Dies Salz ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; siedendes Wasser zersetzt dasselbe unter Ausscheidung von Schwefelblei, Schwefeläthyl und einer Säure, welche wahrscheinlich dithionige Säure ist. Verdünnte Salpetersäure verwandelt diese Verbindung nach mehreren Stunden in einen fettartigen Körper, bei längerer Berührung, oder wenn man concentrirte Säure einwirken läfst, in ein gelbes Oel und schwefelsaures Bleioxyd. Essigsäure verändert selbst bei 100° das xanthogensaure Bleioxyd nicht, dagegen scheinen Salzsäure und Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend einzuwirken.

Kali löst dasselbe unter Ausscheidung von Schwefelblei auf. Chromsaures Kali verwandelt in der Siedhitze das Salz in ein braunes Pulver, Zinnchlorür in Chlorblei, unter Bildung von nicht weiter untersuchten Producten. Schwefelkalium damit erwärmt bildet Schwefelblei und xanthogensaures Kali. Schwefelwasserstoff schwärzt dasselbe nicht *).

Die zu der Analyse angewandte Substanz wurde im luftleeren Raume getrocknet.

I. 0,273 Grm. gaben 0,167 Kohlensäure und 0,063 Wasser.

0,3755 Grm., mit Salpetersäure oxydirt und mit Schwefelsäure zur Trockne eingedampft, gaben 0,252 schwefelsaures Bleioxyd.

0,567 Grm., mit einem Gemisch von chlorsaurem Natron in einer Verbrennungsröhre verbrannt, gaben 1,206 schwefelsauren Baryt.

II. 0,727 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,420 Kohlensäure und 0,149 Wasser.

Diese Zahlen geben für 100 Theile :

	gefunden		Aeq.	berechnet	
	I.	II.			
Kohlenstoff	16,48	15,75	6	36	16,01
Wasserstoff	2,56	2,27	5	5	2,22
Sauerstoff	„	„	2	16	7,11
Schwefel	29,15	„	4	64	28,49
Blei	45,78	„	1	103,8	46,17
				224,8	100,00.

*) Die in dieser Abhandlung angeführten Verbrennungen sind wegen des Schwefelgehalts der untersuchten Körper mit chromsaurem Bleioxyd angestellt. Es ist mir wiederholt vorgekommen, dafs selbst bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaafsregel das im Chlorcalciumrohr condensirte Wasser sauer reagirte, ein Uebelstand, der sich in jedem Fall dadurch beseitigen läfst, dafs man, wie bei Stickstoffbestimmungen, metallisches Kupfer vorlegt. Bleisuperoxyd absorbirt, wie vergleichende Versuche gelehrt haben, Kohlensäure.

Das Salz in einem geeigneten Destillationsapparat erwärmt, fängt bei 122° an zersetzt zu werden. Mit Zunahme der Temperatur wird die Zersetzung heftiger und bei 140° destillirt sehr schnell ohne Gasentwicklung *) ein gelbes, nach unreinem Cyanäthyl riechendes Oel in die Vorlage über. In der Retorte bleibt das halbe Gewicht des angewandten Salzes als Schwefelblei zurück. Das Destillat läfst sich durch fractionirte Destillation nicht reinigen, der Siedepunkt steigt von 50 bis 300°. Weder durch Erwärmen mit Schwefelsäure, wo sich unter Schwärzung schweflige Säure entwickelte, noch nach Couerbe's Angabe durch Destillation mit Kalilauge, liefs sich ein günstiges Resultat erhalten. Die unreine Substanz wird bei — 10° nicht fest; sie ist schwerer wie Wasser und brennt unter Entwicklung von schwefliger Säure mit blauer Flamme. In Wasser ist dieselbe nicht, in Alkohol dagegen in jedem Verhältnifs löslich. Die Auflösungen reagiren weder sauer, noch alkalisch und werden durch salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, essigsaures Bleioxyd und Chlorcalcium nicht, dagegen aber von Quecksilberchlorid weifs gefällt. Da dieser Niederschlag zum gröfsern Theil aus Quecksilberchlorür bestand, so habe ich mich mit seiner Untersuchung nicht weiter beschäftigt.

Zersetzung des xanthogensauren Bleioxyds durch Jod.

Das Salz wird in gewöhnlichem Weingeist vertheilt und in die Mischung Jod in kleinen Portionen nach und nach so lange eingetragen, bis die braune Farbe, welche die Flüssigkeit von aufgelöstem Jod annimmt, nicht mehr verschwindet. Den Ueberschufs des zugesetzten Jods kann man leicht durch etwas xanthogensaures Bleioxyd entfernen. Von dem gebildeten Jodblei wird die klare farblose Flüssigkeit abfiltrirt, mit ihrem gleichen

*) Couerbe in diesen Annal. Bd. XL, S. 496 giebt an 8 pC. Gas erhalten zu haben.

Vol. Wasser verdünnt und das Gemisch 10 bis 12 Stunden bei einer Temperatur von ungefähr 12° sich selbst überlassen. Das Oxydationsproduct, welches wir Aethyl - Bioxysulfocarbonat nennen wollen, ist dann in kleinen weifsen Prismen auskrystallisirt, welche mit etwas Jodblei verunreinigt sind, von dem man sie aber leicht durch Umkrystallisiren trennen kann.

Bedient man sich zur Darstellung des Aethyl-Bioxysulfocarbonats des xanthogensauren Kali's, so kann man die alkoholische Flüssigkeit, nach ihrer Behandlung mit Jod, sogleich mit Wasser verdünnen und das Ganze bei der angegebenen Temperatur mehrere Stunden sich selbst überlassen. Aethyl-Bioxysulfocarbonat krystallisirt aus und Jodkalium löst sich auf. Hat man wenig Alkohol im Verhältnifs zum xanthogensauren Salz angewandt, so dafs man nach der Oxydation eine concentrirte Auflösung von Aethyl-Bioxysulfocarbonat erhält, dann scheidet sich das letztere bei dem Verdünnen seiner Auflösung mit Wasser als ein gelbes Oel ab, welches nach mehreren Stunden krystallinisch erstarrt.

Aus verdünnten Auflösungen krystallisirt dieser Körper in concentrisch gruppirten weifsen glänzenden Prismen, an denen zwei Seiten so stark ausgebildet sind, dafs die Krystalle längliche Tafeln zu seyn scheinen. Er besitzt einen beifsenden, an Senf erinnernden Geschmack und schmilzt bei 28° zu einem gelblichen, eigenthümlich riechenden Oel, welches bei abnehmender Temperatur nicht sogleich, sondern erst nach mehreren Stunden wieder erstarrt. Erwärmt man bis 100 oder 120°, so hat sich das Aethyl-Bioxysulfocarbonat in seinen sonstigen Eigenschaften anscheinend nicht verändert, aber es krystallisirt nun bei dem Erkalten nicht wieder. Etwas Aehnliches beobachtet man bei der Darstellung dieser Substanz. Trägt man nämlich das Jod sehr schnell in die Lösung des xanthogensauren Salzes ein, so erwärmt sich die Flüssigkeit ein wenig und das durch Wasser ausgefällte Oxydationsproduct krystallisirt nicht.

Steigert man die Temperatur bis 160°, so nimmt die gelbe Farbe des geschmolzenen Aethyl-Bioxysulfocarbonats zu, es entwickeln sich Gasblasen aus demselben und bei 210° destillirt nach Zeise *) und Desains **) Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure und Kohlensulfid über. Die Bildung des Aethyl-Bioxysulfocarbonats läfst sich durch folgende Gleichung anschaulich machen:

$$C_4 H_5 O;\ 2\ CS_2,\ MO + I = C_4 H_5 O;\ C_2 \left\{ \begin{matrix} S_4 \\ O \end{matrix} \right. + MI$$

und seine Zersetzung bei höherer Temperatur:

$$2\left(C_4 H_5 O; C_2 \left\{ \begin{matrix} S_4 \\ O \end{matrix} \right\}\right) = 2\,(C_4 H_5 O; CS_2) + CS_2 + CO_2 + S_2,$$

wie Desains angiebt.

Von Aether und wasserfreiem Weingeist wird diese Substanz mit grofser Leichtigkeit aufgenommen; ihre Löslichkeit in Alkohol nimmt aber in bedeutendem Grad ab, wenn derselbe mit Wasser verdünnt wird. Die Auflösungen werden nicht durch essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd und die meisten Metalloxydsalze gefällt, wird aber die mit salpetersaurem Silber gemischte Flüssigkeit gekocht, so schlägt sich Schwefelsilber nieder. Quecksilberchlorid bringt einen weifsen, schon bei 40° schwarz werdenden und Platinchlorid nach einiger Zeit einen fein pulverigen braunen Niederschlag hervor. Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Bleisuperoxyd, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Salzsäure, scheinen keine Einwirkung zu äufsern. Schwefelsäure löst das Aethyl-Bioxysulfocarbonat unter schwacher Entwicklung von schwefliger Säure, Salpetersäure unter Bildung von Stickoxyd, Schwefelsäure und einer eigenthümlichen, nicht näher untersuchten Säure auf. Mit Kali in Alkohol aufgelöst, scheidet sich alsbald Schwefel ab, während man in der Flüs-

*) Diese Annalen Bd. LV, S. 304.

**) Annal. de Chim. et de Phys. T. XX, p. 396.

sigkeit ein Salz findet, welches die Krystallform und die Reactionen des xanthogensauren Kali's zeigt.

I. 0,677 Grm. gaben, im luftleeren Raume getrocknet, 0,7385 Kohlensäure und 0,2545 Wasser.

II. 0,226 Grm. gaben 0,247 Kohlensäure und 0,087 Wasser.

0,367 Grm. gaben, mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt, 1,43 schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen entsprechen für 100 Theile:

	Aeq.	berechnet		Debus		Desains	
				I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	6	36	29,75	29,75	29,80	29,4	29,2
Wasserstoff	5	5	4,13	4,18	4,27	4,2	4,3
Sauerstoff	2	16	13,22	„	„	„	„
Schwefel	4	64	52,89	„	53,5	53,4	53,0
		121	100,00.				

Zeise *) hat durch Einwirkung von Kupferchlorid auf xanthogensaures Kali und Destilliren der Flüssigkeit einen Körper als Rückstand in der Retorte erhalten, welchen er Xanthelen nennt und der mit dem aus Aethyl-Bioxysulfocarbonat dargestellten Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoff gleiche Zusammensetzung, aber nicht dieselben Eigenschaften besitzt. Ein vorläufig von mir angestellter Versuch scheint die Vermuthung zu bestätigen, dafs das mit Kupferchlorid hervorgebrachte Oxydationsproduct des xanthogensauren Kali's mit dem eben beschriebenen Aethyl-Bioxysulfocarbonat isomer, und dafs der bei höherer Temperatur aus ihm erhaltene Aethyloxyd-Schwefelkohlenstoff mit Zeise's Xanthelen identisch ist. Denn filtrirt man, nach der Behandlung der alkoholischen Lösung des xanthogensauren Kali's mit Kupferchlorid, die Flüssigkeit von dem gebildeten xanthogensauren

*) Kongl. Danske Vidensk. Selskabs. naturvidensk og mathem. Afhandlg. T. 6.

Kupferoxydul ab und verdünnt das Filtrat mit Wasser, so schlägt sich ein ölartiger Körper nieder, der in Alkohol gelöst selbst bei 0° nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, in seinen sonstigen Eigenschaften aber mit dem Aethyl-Bioxysulfocarbonat ziemlich übereinstimmte und bei höherer Temperatur eine Substanz lieferte, die mit dem Xanthelen identisch schien.

Die Zersetzung durch Kupferchlorid läfst sich durch folgende Gleichung darstellen :

$$2\,Cu\,Cl + 2\,(C_4\,H_5\,O;\,2\,CS_2\,KO) = 2\,K\,Cl + Cu_2\,O,\,C_4\,H_5\,O;\,2\,CS_2 + C_4\,H_5\,O;\,C_2\left\{\begin{matrix}S_4\\O\end{matrix}\right\}.$$

Bei der Darstellung des Aethyl-Bioxysulfocarbonats werden immer im Verhältnifs zum angewandten Salz kleine Mengen Schwefel als Nebenproduct erhalten, ohne dafs sonstige Zersetzungsproducte bemerkt werden konnten.

Desains, der Entdecker dieser Substanz, hat auch die entsprechenden Verbindungen des Methyls, Amyls und Cetyls hervorgebracht *).

Einwirkung des Ammoniaks auf Aethyl-Bioxysulfocarbonat.

Wird in eine alkoholische Lösung dieser Substanz ein Strom trocknes Ammoniakgas eingeleitet, so beginnt nach einigen Minuten, unter Erwärmung und Trübung der Flüssigkeit, eine Abscheidung von Schwefel in langen Krystallnadeln. Sobald die Auflösung sich geklärt hat und kein Schwefel mehr ausgeschieden wird, unterbreche man die Operation, filtrire und verdampfe das Filtrat im luftleeren Raume zur Trockne. Der Rückstand effloreseirt bei dem Verdampfen des Alkohols fast vollständig an dem Rand der Abdampfschale in kleinen zusammen-

*) Desains in der oben citirten Abhandlung; Cahours, Compt. rend. XXIII, 821; Zeise, diese Annal. Bd. LXII, S. 375; Ber. der Dän. Acad. April 1846.

gehäuften Nadeln, welche mit einem ölartigen Körper durchdrungen sind. Der letztere läfst sich von den Krystallen durch Behandlung derselben mit Aether entfernen, nach dessen Verflüchtigung ein knoblauchartig riechendes Oel zurückblieb, welches unter 28° nach einiger Zeit zu rhombischen Tafeln erstarrte. Die in Aether unlöslichen Krystalle sind xanthogensaures Ammoniumoxyd und der von diesem Lösungsmittel aufgenommene Körper nach der Formel : $C_6\ H_7\ O_2\ S_2\ N$ zusammengesetzt. Mithin nehmen 2 Atome Aethyl-Bioxysulfocarbonat 2 Atome Ammoniak auf und spalten sich damit in 1 At. xanthogensaures Ammoniumoxyd, 2 Atome Schwefel und die neue Substanz : $C_6\ H_7\ O_2\ S_2\ N$, welche wir vorläufig Xanthogenamid nennen wollen.

$$2\left[(C_4\ H_5\ O;\ C_2\left\{\begin{matrix}S_4\\O\end{matrix}\right\})+NH_3\right]=C_4\ H_5\ O;\ 2\ CS_2,\ NH_4\ O$$
$$+\ S_2\ +\ C_4\ H_5\ O_2;\ C_2\left\{\begin{matrix}S_2\\NH_2\end{matrix}\right\}.$$

Xanthogensaures Ammoniumoxyd.

Wenn man die wässerige Auflösung dieser Verbindung an der Luft freiwillig verdunsten läfst, so zersetzt sich ein kleiner Theil des Salzes unter Bildung von Schwefelcyanammonium und Schwefelammonium, während der unveränderte Theil desselben in glänzenden, dem Harnstoff ähnlichen Krystallen anschiefst. Im luftleeren Raume läfst sich dagegen die Verdunstung ohne Zersetzung des xanthogensauren Ammoniumoxyds bewerkstelligen; im Wasserbad verdampft dagegen das Salz mit den Wasserdämpfen vollständig. Wenn es mit Ammoniak einige Zeit gekocht wird, so scheint keine Veränderung eingetreten zu seyn, wenigstens giebt die Flüssigkeit nach der Neutralisation des Ammoniaks mit Essigsäure, oder nach der vollständigen Verjagung desselben durch längeres Kochen, noch die Reactionen der Xanthogensäure. Ist es dagegen mehrere Tage mit Am-

moniak in Berührung gewesen, so findet man geringe Quantitäten Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium gebildet. Schwefelammonium zersetzt das xanthogensaure Ammoniak, wenn es längere Zeit damit gekocht oder mehrere Tage damit zusammengestellt wird, unter Bildung von nicht untersuchten Producten, denen aber kein Schwefelcyanammonium beigemischt ist. In einem Röhrchen erhitzt bildet sich ein weifses Sublimat, Schwefelammonium, ein gelber ölartiger Körper und, wie es scheint, Ammoniumsulfocarbonat, unter Zurücklassung eines geringen schwarzen Rückstandes. Säuren scheiden Xanthogensäure als blafsgelbes Oel ab. Mit Metallauflösungen zusammengebracht giebt es dieselben Reactionen, wie das xanthogensaure Kali. In Auflösung sowohl, als auch in trockner Form aufbewahrt, verliert das xanthogensaure Ammoniumoxyd unter Zersetzung Ammoniak.

0,122 Grm., im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,121 Kohlensäure und 0,075 Wasser.

	In 100 Theilen :	berechnet nach der Formel : $C_4 H_5 O; C_2 S_4, NH_4 O$:
Kohlenstoff	27,00	25,90
Wasserstoff	6,83	6,45.

Wenn man die geringe Beständigkeit und die hierdurch gegebene Schwierigkeit bedenkt, diesen Körper rein zu erhalten, so wird die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Resultat erklärbar. Um aber vollständige Sicherheit über die Zusammensetzung desselben zu erhalten, wurde durch Fälllung seiner Auflösung mit einer schwach sauren essigsauren Bleiflüssigkeit das Bleisalz dargestellt und der Analyse unterworfen.

0,199 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,12 Kohlensäure und 0,047 Wasser.

0,28 Grm. gaben nach dem Oxydiren mit Salpetersäure und Eindampfen mit Schwefelsäure 0,189 Grm. schwefels. Bleioxyd.

Das sonstige Verhalten des Niederschlags stimmte ganz mit dem des xanthogensauren Bleioxyds überein.

Die obigen Zahlen verlangen für 100 Theile :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	16,44	16,01
Wasserstoff	2,62	2,22
Blei	45,85	46,17.

Xanthogenamid.

Die unten angeführten Versuche geben über die rationelle Zusammensetzung dieser Substanz nicht den gewünschten Aufschlufs. Dieselbe enthält 2 Atome Schwefelwasserstoff weniger, als das xanthogensaure Ammoniumoxyd, ein Umstand, der mich bestimmte, den angeführten Namen vorzuschlagen.

Die von dem xanthogensauren Ammoniumoxyd abfiltrirte ätherische Flüssigkeit hinterläfst nach ihrem Verdunsten das Xanthogenamid als ein gelbes Oel, welches bald zu einem Krystallklumpen erstarrt. Durch Auflösen desselben in möglichst wenig Alkohol und langsames Verdampfen des letzteren an der Luft erhält man die Verbindung in grofsen Krystallen vollkommen rein.

Wenn es sich nur um die Darstellung des Xanthogenamids handelt, so ist es hinreichend, die mit Ammoniak behandelte alkoholische Lösung des Aethyl-Bioxysulfocarbonats im Wasserbad einzudampfen, um als Rückstand den gewünschten Körper zu erhalten. Das demselben etwa noch anhängende xanthogensaure Ammoniumoxyd läfst sich mit Leichtigkeit durch etwas Wasser entfernen.

Wird Aethyl-Bioxysulfocarbonat mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, mehrere Tage in der Kälte oder 5 bis 6 Stunden bei einer Temperatur von 60 bis 70° hingestellt, so löst sich dasselbe unter Zersetzung und Abscheidung von Schwefel auf. Die Auflösung ist von Mehrfach-Schwefelammonium dunkel gelbbraun gefärbt und enthält neben Xanthogenamid xanthogen-

saures Ammoniumoxyd, oder wenn man längere Zeit bei Ammoniaküberschufs digerirt hat, die Zersetzungsproducte des letztern. Filtrirt man von dem Schwefel ab und dampft das Filtrat im Wasserbad bis zur Entfernung des Schwefelammoniums ein, so krystallisirt bei dem freiwilligen Verdunsten der rückständigen Flüssigkeit zuerst Xanthogenamid, und später, wenn man das Verdampfen durch Wärme unterstützt, Schwefelcyanammonium als Zersetzungsproduct des xanthogensauren Ammoniumoxyds aus. Die ausgeschiedene Menge Schwefel stimmte ziemlich genau mit der berechneten überein.

Wenn man trocknes Aethyl-Bioxysulfocarbonat in einem geeigneten Apparat bei einer Temperatur von ungefähr 70° einem Strom trocknen Ammoniakgases aussetzt, so wird dasselbe ebenfalls in der eben beschriebenen Weise zersetzt. Ist der Apparat so eingerichtet, dafs man die flüchtigen Producte aufsammeln kann, so zeigt es sich, dafs dieselben mit den unter ähnlichen Bedingungen erhaltenen Zersetzungsproducten des xanthogensauren Ammoniumoxyds vollkommen übereinstimmen, während das letztere nicht aufgefunden werden konnte. Man findet nämlich in der Vorlage Schwefelkohlenstoff, Ammoniumsulfocarbonat, Schwefelcyanammonium und Schwefelammonium. Als nicht flüchtige Producte der Zersetzung Xanthogenamid, Schwefel und den gröfsten Theil des Schwefelcyanammoniums.

Das Xanthogenamid krystallisirt in abgestumpften, 4seitigen rhombischen Pyramiden *), welche zum monoklinischen System gehören und sich zuweilen dem Würfel nähern. Ebener Winkel der Fläche h fast 90°, Neigung der Fläche P gegen h 118°, der Fläche p gegen h 105°, der Fläche p gegen P demgemäfs und durch directe Messung 137°. Die Kante zwischen P und h ist zuweilen schwach abgestumpft. Spaltbar parallel der Fläche h sehr vollkommen. Oft ist die Fläche h so ausgedehnt, dafs

*) h Abstumpfungsfläche der Pyramide, P, p Flächen der Pyramide.

die Krystalle Tafeln zu seyn scheinen. Wenn man die Auflösungen dieser Verbindung langsam verdampfen läfst, so erhält man zollgrofse farblose Krystalle, welche bei ungefähr 36° schmelzen, in Wasser ziemlich schwer, aber fast in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether löslich sind. Die Auflösungen reagiren neutral und werden nicht durch salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupferoxyd und Barytsalze, aber von Platinchlorid und Quecksilberchlorid gefällt. Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Bleioxyd und kohlensaures Silberoxyd zersetzen die Substanz unter Bildung von Schwefelmetall und Entwicklung eines, die Augen stark angreifenden Körpers, dessen Geruch an Akrolein erinnert. Wenn man nach beendigter Zersetzung von dem gebildeten Schwefelmetall abfiltrirt und das Filtrat destillirt, so geht mit dem Lösungsmittel des Xanthogenamids in geringer Menge ein neutraler Körper über, welcher sich in keiner Weise abscheiden liefs. Der Rückstand in der Retorte gab nach dem Verdampfen im Wasserbad eine, im Verhältnifs zum angewandten Xanthogenamid geringe Menge eines Ammoniaksalzes, dessen Säure mit keinem Reagenz Niederschläge gab und nach ihrer Abscheidung durch Schwefelsäure den Geruch der Cyansäure entwickelte.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Xanthogenamid mit Leichtigkeit auf; durch Verdünnen der Säure mit Wasser wird dasselbe unverändert ausgefällt. Wird aber die saure Auflösung mehrere Tage sich selbst überlassen, oder erwärmt man dieselbe ein wenig, so entwickelt sich ohne Schwärzung derselben eine grofse Menge schweflige Säure.

Nachdem die Entwicklung der schwefligen Säure nachgelassen hat, verdünnt man mit Wasser und fällt die überschüssige Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt aus. Von dem gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbad eingedampft, hinterläfst es in der Gestalt eines Gummis das Barytsalz einer Säure, welche durch Silber, Blei, Kupfer, Quecksilber und

Kalksalze nicht gefällt wird. — Salpetersäure wirkt unter Entwicklung von Stickoxyd heftig auf das Xanthogenamid ein; nach Entfernung der überschüssigen Salpetersäure durch Eindampfen bleibt eine saure Flüssigkeit zurück, welche Schwefelsäure und eine andere nicht näher untersuchte Säure enthält. Mit Salzsäure längere Zeit in einem so vorgerichteten Apparat gekocht, dafs die flüchtigen, bei ungefähr 10° condensirbaren Producte wieder zur zersetzenden Flüssigkeit zurückfliefsen mufsten, gab das Xanthogenamid Salmiak und ein gelbes, flüchtiges, nicht näher untersuchtes Oel. Kalilauge und Barytwasser zersetzen den vorliegenden Körper in der Siedhitze in Alkohol und Schwefelcyanwasserstoff; Ammoniak bei 150° in Kohlensäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure und übelriechende, dem Mercaptan ähnliche Verbindungen.

Im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet gaben:

I. 0,502 Grm. 0,632 Kohlensäure und 0,3045 Wasser.
II. 0,152 „ 0,193 „ „ 0,092 „
III. 0,193 „ 0,242 „ „ 0,116 „

I. 0,4185 Grm. gaben, mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali verbrannt, 0,983 schwefelsauren Baryt.

II. 0,409 Grm. gaben 0,965 $BaO\,SO_3$.

III. 0,342 Grm., mit einem Gemenge von Magnesia und chlorsaurem Kali verbrannt, gaben 0,779 schwefelsauren Baryt.

Die Bestimmung des Stickstoffs, nach Bunsen's Methode ausgeführt, gab folgende Daten:

	Beobacht. Vol.	Temp. C.	Quecksilbersäule über der Wanne	Bar.	Corr. Vol. bei 13° und 760mm
Gesammtvolum					
$CO_2 + N$ (feucht)	95	13,3°	316,5	740,7mm	51,6
Nach Absorption der Kohlensäure .	16	13,2°	397,5	741,0	7,2

Hieraus ergiebt sich das Verhältnifs der Kohlensäure zum Stickstoff = 6 : 0,97.

Procentische Zusammensetzung :

	Aeq.			gefunden I.	II.	III.
Kohlenstoff	6	36	34,33	34,28	34,62	34,19
Wasserstoff	7	7	6,66	6,72	6,72	6,67
Sauerstoff	2	16	15,23	„	„	„
Schwefel	2	32	30,47	32,28	32,43	31,31
Stickstoff	1	14	13,36	12,9	„	„
		105	100,00	„	„	„

Xanthogenamid-Platinchlorid mit Xanthogenamid-Platinchlorür.

Wird eine weingeistige Lösung von Xanthogenamid mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich nach einigen Minuten ein gelber krystallinischer Niederschlag aus. Das Filtrat von dieser Fällung setzt mehrere Tage fortwährend diese Verbindung in krystallinischen Blättchen ab.

Das, was zuletzt auskrystallisirt, ist aber nicht rein, sondern mit einem dunkelbraunen Körper, wahrscheinlich Schwefelplatin, gemengt. Die sehr gefärbte Mutterlauge von diesen Niederschlägen entwickelt bei dem Eindampfen Salzsäuredämpfe unter Ausscheidung eines braunen Oeles, welches sich allmählig mit den Wasser- und Alkoholdämpfen verflüchtigt. Als Rückstand bleibt eine dunkel gefärbte Substanz, welche mit dem Schwefelplatin in ihren Eigenschaften sehr übereinstimmt, neben einem weifsen krystallinischen Körper, welcher als Salmiak erkannt wurde.

Der gelbe krystallinische Platinniederschlag wurde zum Zweck der Analyse über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet.

I. 0,519 Grm. gaben 0,266 Kohlensäure und 0,126 Wasser.
0,439 Grm. gaben nach dem Glühen 0,167 Platin.
0,408 Grm., mit kohlensaurem Natron geglüht, gaben 0,317 Chlorsilber.

II. 0,366 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,140 Platin.
0,870 Grm. gaben 0,427 Kohlensäure und 0,213 Wasser.

0,528 Grm. gaben, mit einem Gemenge von Magnesia und chlorsaurem Kali verbrannt, 0,513 schwefelsauren Baryt.

0,508 Grm. gaben, mit Kalkerde geglüht, 0,480 Chlorsilber.

III. 0,317 Grm. gaben 0,12 Platin.

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	12	72	14,01	13,97	13,39	„
Wasserstoff	14	14	2,72	2,69	2,72	„
Sauerstoff	4	32	6,24	„	„	„
Schwefel	4	64	12,46	„	13,35	„
Stickstoff	2	28	5,45	„	„	„
Platin	2	197,4	38,43	38,04	38,26	37,85
Chlor	3	106,2	20,69	19,08	23,30	„
		513,6	100,00.			

Aus diesen Daten kann man die Formel ableiten :

$$Pt\,Cl_2,\ C_4\,H_5\,O;\ C_2\left\{\begin{matrix}S_2\\O\\N\,H\end{matrix}\right\} + Pt\,Cl,\ C_4\,H_5\,O;\ C_2\left\{\begin{matrix}S_2\\O\\N\,H\end{matrix}\right\}.$$

Diese Verbindung ist unauflöslich in Alkohol, Aether und Wasser. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht, in der Wärme sehr wenig auf dieselbe ein. Kali, Salpetersäure und Salzsäure verändern diese Substanz nicht, dagegen wird sie von Königswasser leicht gelöst.

Bei 120° beginnt die Zersetzung derselben unter Entwicklung eines stinkenden Oeles.

Eine alkoholische Lösung des Xanthogenamids giebt mit Quecksilberchlorid einen starken weifsen Niederschlag, welcher sich theilweise in Wasser und Alkohol auflöste. Unter dem Mikroscop konnte man deutlich neben einer amorphen Substanz Krystalle erkennen. Eine damit angestellte Analyse ergab auf 12 At. Quecksilber 1 At. Kohlenstoff.

Zersetzung des Xanthogenamids durch Barythydrat.

Kalilauge läfst sich nicht gut zu diesem Versuch anwenden, weil der Ueberschufs derselben nicht leicht von den Zersetzungsproducten getrennt werden kann.

In einer Digerirflasche, welche mit dem umgebogenen Ende eines kleinen Liebig'schen Kühlapparats verbunden war, so dafs die flüchtigen Verbindungen condensirt wieder in die Digerirflasche zur zersetzenden Flüssigkeit zurückfliefsen mufsten, wurde Barytwasser mit Xanthogenamid mehrere Stunden gekocht. Im Anfang des Versuchs entwickelt sich eine bedeutende Menge Ammoniak, welche gegen Ende desselben sehr gering, aber auch, wenn die Operation 5 bis 6 Stunden fortgesetzt wird, noch bemerkbar ist. Der Inhalt der Digerirflasche gab ein Destillat, aus dem sich durch wiederholtes Rectificiren, Behandlung mit Kochsalz und Chlorcalcium, sowie durch kein Reagenz etwas ausscheiden liefs; es war fast geschmack- und geruchlos. Die ersten Portionen des Uebergehenden hatten Aehnlichkeit mit sehr verdünntem Weingeist.

Der von gebildetem kohlensauren Baryt milchig aussehende Rückstand in der Retorte wurde durch einen Strom Kohlensäure von dem freien Baryt getrennt und nach dem Filtriren im Wasserbad zur Trockne abgedampft. Es blieb ein krystallinisches, an feuchter Luft zerfliefsendes Salz zurück, welches nach den angestellten Versuchen als Rhodanbarium erkannt wurde.

0,528 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,176 Kohlensäure und 0,008 Wasser.

0,625 Grm. gaben 0,570 schwefelsauren Baryt.

Hieraus berechnet sich für 100 Theile :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	9,46	9,09
Barium	54,2	53,7.

Zieht man von 1 Atom Xanthogenamid 1 Atom Schwefelcyanwasserstoff ab, so bleibt Alkohol übrig. Da aufserdem kein

Zersetzungsproduct gefunden wurde, so läfst sich mit Wahrscheinlichkeit die Bildung des Alkohols bei diesem Procefs annehmen :

Alkohol	$C_4 H_6 O_2$
Schwefelcyanwasserstoff	$C_2 H \quad , \quad S_2 N$
Xanthogenamid . . .	$C_6 H_7 O_2 S_2 N.$

Destillation des Xanthogenamids.

In einem geeigneten Destillationsapparat wurde die Substanz vermittelst eines Oelbades einer allmählig gesteigerten Temperatur ausgesetzt. Bei 110° entwickelt sich aus der geschmolzenen Masse ein wenig Gas, ohne dafs etwas in der Vorlage condensirt wird. Erst wenn das Thermometer 175° anzeigt, fängt der Inhalt der Retorte an zu sieden, und ohne dafs die Temperatur erhöht wird, destillirt sehr schnell ein übelriechendes, fast farbloses Liquidum über. Nachdem der gröfsere Theil des letztern abdestillirt ist, sinkt das Thermometer bis auf 152°. Bei dieser Temperatur wird der Apparat so lange erhalten, bis die Destillation beendigt ist.

Das Destillat hat einen durchdringenden Geruch nach Mercaptan und Cyansäure, färbt sich am Licht allmählig dunkler, ist unlöslich in Wasser, aber mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischbar. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium mehrmals rectificirt, konnte es von keinem bestimmten Siedepunkt erhalten werden; derselbe stieg von 50 bis 230° C. Die zuerst übergegangenen Portionen waren farblos, die zuletzt gewonnenen stark gelb gefärbt. Beide reagirten schwach alkalisch, fast neutral, und gaben in alkoholischer Lösung mit Silber, Kupfer und Bleisalzen schwache weifse Niederschläge, mit Quecksilberchlorid eine voluminöse starke Fällung, welche, wenn sie einige Zeit mit der Mutterlauge in Berührung war, in krystallinische Blättchen verwandelt wurde. Die Analyse dieser Quecksilberverbindung gab folgende Resultate :

I. 0,806 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,248 Kohlensäure, 0,126 Wasser und 0,539 Quecksilber.

II. 1,241 Grm., bei derselben Temperatur getrocknet, gaben 0,379 Kohlensäure und 0,184 Wasser.

0,968 Grm., mit einem Gemisch von chlorsaurem Kali und Magnesia verbrannt, gaben 0,851 schwefels. Baryt.

0,571 Grm., mit Kalkerde in einem Verbrennungsrohr geglüht, gaben 0,275 Chlorsilber.

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Kohle	4	24	8,10	8,39	8,33
Wasserstoff	5	5	1,69	1,73	1,64
Schwefel	2	32	10,89	„	12,08
Quecksilber	2	200	67,47	66,74	„
Chlor	1	35,4	11,85	„	11,90
		296,4	100,00.		

Hieraus die rationelle Formel :

$$AeS, HgS + Hg\,Cl,$$

welche eine Verbindung von Quecksilbermercaptid mit Quecksilberchlorid darstellt.

In Wasser, Alkohol und Aether ist diese Substanz schwer löslich. Aus der bei 100° gesättigten alkoholischen Lösung scheidet sich bei dem Erkalten der Flüssigkeit ein Theil des Aufgenommenen in glänzenden weifsen Blättchen ab. Salpetersäure greift das Quecksilberchlorid-Mercaptid wenig an. Mit Kalilauge eingedampft, wird ein kleiner Theil unter Ausscheidung von Quecksilberoxyd zersetzt. Schwefelammonium färbt dasselbe erst schwarz und dann roth unter Bildung von Zinnober. — In einem Röhrchen bis 160° erwärmt, beobachtet man keine Veränderung; erhitzt man aber etwas stärker, so nimmt die Verbindung eine gelbliche Farbe an und es verflüchtigt sich ein gelbes ätherartiges Liquidum, nach dessen Verschwinden der

Rückstand wieder weifs, in noch höherer Temperatur aber schwarz wird und ein weifses und schwarzes Sublimat liefert.

Die von dem Quecksilberchlorid-Mercaptid abfiltrirte Mutterlauge entwickelt einen starken Geruch nach einer Cyanverbindung und hinterläfst bei dem freiwilligen Verdunsten eine syrupdicke saure Lösung, welche nur Quecksilberchlorid und Salzsäure zu enthalten schien.

Wenn die Zersetzung des Xanthogenamids bei der angegebenen Temperatur beendigt ist, so bleibt in der Retorte eine feste grauweifse Masse zurück, welche in möglichst wenig kochendem Alkohol aufgelöst, nach dem Erkalten des letztern zum gröfsten Theil in kleinen glänzenden Säulen auskrystallisirt. Durch Eindampfen der Mutterlauge liefs sich noch ein Theil ziemlich reiner Krystalle gewinnen. Dieser Körper stimmte in seinen Eigenschaften und in der Zusammensetzung vollkommen mit der Cyanursäure überein.

I. 0,430 Grm., bei 110° getrocknet, gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,447 Kohlensäure und 0,097 Wasser.

II. 0,253 Grm. gaben 0,259 Kohlensäure und 0,059 Wasser.

Die Stickstoffbestimmung, nach Bunsen's Methode ausgeführt, gab:

I.

	Beobacht. Vol.	Temp. C.	Quecksilbersäule über der Wanne	Bar.	Corr. Vol. bei 18° und 760mm Druck
Anfängl. Volum CO_2 + N (feucht)	137,1	18°	273mm	746,7mm	82,7
Nach Absorption der CO_2	54,2	17,8°	357,3	747,7	27,8

II.

Anfängl. Volum CO_2 + N (feucht)	129,7	16,8°	280,7	745,9	76,9
Nach Absorption der CO_2	51	16,8°	360,6	745,1	25,8

Hieraus berechnet sich das Verhältnifs der Kohlensäure zum Stickstoff =

(I.) 2 : 1,012
(II.) 2 : 1,009

und die procentische Zusammensetzung :

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	2	12	27,83	28,40	28,02
Wasserstoff	1	1	2,31	2,50	2,59
Sauerstoff	2	16	37,05	36,41	36,70
Stickstoff	1	14	32,81	32,69	32,69
		43	100,00	100,00	100,00.

Dreibasisch cyanursaures Silberoxyd.

Um die obigen Resultate einer Controle zu unterwerfen, wurde eine verdünnte heifse Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und zu der klaren Flüssigkeit so lange verdünntes Ammoniak zugefügt, als ein Niederschlag entstand. Das erhaltene Salz wurde bei dem Erhitzen unter Ammoniakentwicklung violett und verbrannte bei höherer Temperatur zu metallischem Silber. In Wasser und Alkohol war dasselbe unlöslich; Essigsäure nahm dasselbe schwer, Salpetersäure leicht auf. Kali wirkt in der Kälte nicht darauf ein, in der Wärme scheidet dasselbe Silberoxyd ab. Ammoniak verhielt sich ähnlich.

I. 0,245 Grm., bei 90° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,069 Kohlensäure und 0,008 Wasser.

0,158 Grm., im Porcellantiegel verbrannt, gaben 0,111 Silber.

II. 0,406 Grm., bei 110° getrocknet, gaben 0,110 Kohlensäure und 0,012 Wasser.

0,169 Grm. gaben 0,119 Silber.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach Bunsen's Methode ausgeführt.

	Beobacht. Vol.	Temp. C.	Quecksilbersäule über der Wanne	Bar.	Corr. Vol. bei 16,5° und 760mm Druck
Anfängl. Volum CO_2 + N (feucht)	97,1	16,5°	314mm	751,4mm	54,1
Nach Absorption der CO_2	36,8	16,4	375,2	751,2	18,2

Hieraus berechnet sich das Verhältnifs der Kohlensäure zum Stickstoff = 2 : 1,013.

In Procenten :

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	6	36	7,85	7,6	7,4
Wasserstoff	1	1	0,21	0,3	0,3
Sauerstoff	7	56	»	»	»
Stickstoff	3	42	9,1	8,98	»
Silber	3	324	70,57	70,25	70,41
		459	100,00	»	»

Für das bei 300° getrocknete Salz fanden Wöhler und Liebig :

	Liebig		Wöhler
Kohlenstoff	8,13	7,82	8,4
Wasserstoff	0,13	0,08	0,13
Silber	70,0	71,1	70,52.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dafs dies Salz mit dem von Wöhler beschriebenen *) dreibasischen cyanursauren Silberoxyd identisch ist. Wöhler fand in dem bei 100° getrockneten Salz 68,5 pC. Silber und glaubt, dafs dies in einem Ammoniakgehalt desselben seinen Grund habe. Das nach der obigen Methode von mir dargestellte cyanursaure Silberoxyd hatte sich bei der Temperatur, der es zum Zweck der Analyse ausgesetzt wurde, nicht im Geringsten verändert, ein Umstand,

*) Diese Annal. Bd. LXII, S. 244.

der in Verbindung mit seiner Zusammensetzung der Ansicht von Wöhler über die Constitution der cyanursauren Salze nicht ungünstig seyn dürfte.

Die Zersetzung des Xanthogenamids ist demnach :

Mercaptan . .	C_4	H_6	S_2		
Cyanursäure .	C_2	H	„	N	O_2
Xanthogenamid	C_6	H_7	S_2	N	O_2.

Die Xanthogensäure und die daraus abgeleiteten Verbindungen lassen sich nach zwei Ansichten, entweder nach der früheren von Zeise als Verbindungen von Schwefelkohlenstoff mit Aethyloxyd und Metalloxyden, oder nach der kürzlich von Berzelius aufgestellten als Doppelverbindungen von kohlensauren Salzen mit Sulfocarbonaten betrachten. Es ist mir bisher noch kein Beispiel bekannt geworden, dafs sich eine Sauerstoffsäure mit einer Schwefelbase, oder eine Sulfosäure mit einer Sauerstoffbase vereinigt hätte. Bringen wir Kali, oder Kali und Bleioxyd mit Sulfosäuren zusammen, so bemerkt man alsbald die Bildung von Sauerstoff- und Schwefelsalzen.

Die Desains'sche Verbindung würde sich ansehen lassen

$$\text{als } AeO_2,\ 2\ CS_2, \text{ oder } AeO,\ C_2 \left\{ \begin{matrix} S_4 \\ O \end{matrix} \right.,$$

nach der von Berzelius aufgestellten Theorie könnte man diesen Körper als eine Verbindung von kohlensaurem Aethyloxyd mit Aethyl-Bisulfocarbonat nach der Formel :

$$AeO_2\ 2\ CO_2 + 2\ Ae\,S_2\ 2\ CS_2$$

betrachten. Welche von den verschiedenen möglichen Ansichten den Vorzug verdient, werde ich durch weitere Versuche zu entscheiden suchen.

Schliefslich will ich hier noch die Bemerkung hinzufügen, dafs, in Folge der fortgesetzten Untersuchung über Xanthogenamid, Thatsachen bekannt geworden sind, welche es höchst wahrscheinlich machen, dafs dasselbe entweder nach der Formel :

$AeO, CNH_2O; CS_2$, oder :

$AeO, CNH_2O; CO_2 + AeS, CNH_2S; CS_2$

zusammengesetzt ist.

Herrn Professor Bunsen, in dessen Laboratorium die beschriebenen Versuche angestellt sind, bin ich für seinen freundlichen Rath vielfach verpflichtet.

Beiträge zur Identitätslehre der schwefel- und stickstoffhaltenden Thier- und Pflanzenstoffe;

von Dr. *Franz Keller.*

Oxydationsproducte des Klebers mittelst Braunstein und Schwefelsäure.

Wenn die Erfahrung zeigt, dafs Thiere, welche nur von Vegetabilien sich nähren, in ihrem Organismus dieselben Blut- und Milchbestandtheile erzeugen, wie solche, welche eine gemischte oder eine reine Fleischnahrung verzehren, so ist wohl die Behauptung keine gewagte zu nennen, dafs die zur Nahrung dienenden Pflanzen- und Thierstoffe gewisse gemeinsame Elemente enthalten müssen, wenn auch in einem verschiedenen Grade der Organisirung — entsprechend dem einfacheren oder zusammengesetzteren Bau der Verdauungsorgane der Thierklassen. Wollte die Natur Wesen hervorbringen, welche bei einfacherer mechanischer Organisation zu verhältnifsmäfsig höheren und intensiveren Kraftleistungen bestimmt waren — und auch die geistige Kraft ist eine solche, welche an eine gewisse physische Energie geknüpft ist, so mufste sie jene lebenden Apparate schaffen, welche aufser anderen Dienstleistungen die Rohstoffe der Natur in sich so verarbeiteten, dafs sie für jene höheren Organismen eine geeignete Nahrung darboten. Und in der That, welchen anderen Zweck haben die zusammen-

gesetzten Verdauungsapparate der Wiederkäuer, als den der mechanischen Zerkleinerung und Extraction von uns ungenieſsbaren Pflanzenstoffen, welche wir in einer, unserer Organisation entsprechenderen Form als Fleisch oder Milch wiedergewinnen. Diese Umänderung scheint jedoch keine rein chemische zu seyn, wie etwa die Verwandlung verschiedener Flüssigkeiten durch die Gährung zu einem genieſsbaren Getränk, sondern eine rein vitale — sie ist nicht mit dem Eintritt oder Austritt einzelner Elemente verbunden, sondern sie besteht bloſs in der Umbildung niederer Zellen in höher organisirte.

Vergleichen wir die einzelnen höheren Thierklassen nach der Art und Weise, wie dieser Umsatz geschieht, so sehen wir bei den Vögeln, welche zum gröſsten Theil auf Pflanzennahrung angewiesen sind und in derselben meist beträchtliche Mengen vegetabilischen Caseïns verzehren, statt des Caseïns in der Milch groſse Mengen Albumins in den Eiern auftreten, welche sowohl die körner- als fleischfressenden Vögel legen. Wenn auch die Identität der unter den Namen Thier- und Pflanzen-, Albumin-, Fibrin- und Caseïn- bekannten Stoffe behauptet wird, so soll damit noch nicht gesagt seyn, daſs gerade der Genuſs eines dieser Stoffe aus dem Pflanzenreiche den entsprechenden des Thierreiches hervorbringen müsse; einerseits sind die Producte, welche sie durch die Zersetzung mit einerlei Mitteln liefern, vollkommen gleich, anderseits ist das Gleichgewicht ihrer kleinsten Theilchen so labil, daſs es, wie es scheint, nur der leisesten Anstöſse bedarf, um eine andere Gruppirung der Elemente zu veranlassen. So ergab sich in einem der neuesten im Laboratorium zu Gieſsen angestellten Versuche, daſs sich thierisches Fibrin durch bloſse Fäulniſs neben anderen Producten in einen dem Albumin in seinen Eigenschaften ganz gleichen Körper verwandeln läſst.

Bereits im Jahre 1840 hat Liebig, gestützt auf die Vergleichung der Analysen der schwefel- und stickstoffhaltenden

Pflanzensubstanzen mit den Hauptbestandtheilen des Blutes und der Milch, die Identität beider behauptet und den in ihren Reactionen sich am meisten entsprechenden Körpern beider Gruppen gleiche Benennungen ertheilt. Die letzte Zeit hat die Chemie mit neuen Mitteln bereichert, um die wahre Constitution der Körper zu ermitteln, — man versucht durch die verschiedensten Agentien eine Spaltung der complexeren Atome in einfachere zu veranlassen und dieselben entweder als solche oder in einem Zustande der Oxydation zu isoliren. Unter den verschiedenen Wegen, auf diese Weise zu Schlüssen über die wahre Zusammensetzung der Körper zu gelangen, verdient die Oxydation derselben durch Mittel, welche den Eintritt eines neuen Elementes in dieselben vermeiden, besonderen Vorzug. Auf Veranlasung meines verehrten Lehrers, des Hrn. Professor Liebig, unternahm ich die nachstehende Untersuchung der Oxydationsproducte des Klebers, um mich zu überzeugen, ob seiner gleichen elementaren Zusammensetzung mit dem thierischen Fibrin auch eine Gleichheit seiner Zersetzungsproducte mit den von Guckelberger durch Oxydation von Fibrin und Caseïn erhaltenen entspreche und fand dieselben im Wesentlichen in auffallendem Grade bestätigt.

---

20 Pfd. frischen Weizenklebers wurden nach und nach in der Weise zersetzt, dafs in etwa 2 Pfd. concentrirte Schwefelsäure soviel Kleber eingetragen wurde, als sich darin ohne Schwärzung löste und dazu soviel Wasser gesetzt wurde, dafs keine Ausscheidung des Gelösten in feinen Flocken eintrat. Die Mischung wurde dann unter Zusatz von 2½—3 Pfd. Braunstein in geräumigen Retorten der Destillation unterworfen und für gute Abkühlung der entweichenden, höchst flüchtigen Producte Sorge getragen. Die Gasentwicklung ist namentlich im Anfange äufserst stürmisch und erfordert stete Ueberwachung. Die Producte der Destillation besitzen einen durchdringenden, die Augen

zu Thränen, die Lungen zum Husten reizenden Geruch und röthen blaues Lackmuspapier stark und bleibend. Die entweichenden Gase sind vollkommen condensirbar.

Das rohe Destillat wurde in grofsen Flaschen gesammelt und zur Abscheidung der Säuren mit gepulverter Kreide versetzt, die überstehende klare, nicht mehr saure Flüssigkeit zur Trennung der Kalksalze von den nicht sauren Producten destillirt. Der Rückstand wurde im Wasserbade auf ein kleineres Volum verdampft und die Kalksalze durch Zusatz von kohlensaurem Natron in Natronsalze verwandelt, das Uebergegangene durch wiederholte Destillationen soweit concentrirt, bis eine milchige Flüssigkeit erhalten wurde, auf welcher eine Schichte gelblich gefärbten Oeles schwamm.

I. Trennung und Bestimmung der flüchtigen Säuren aus der Reihe $(C_2 H_2)_n O_4$.

Ich bediente mich hierzu auf den Rath des Hrn. Professor Liebig einer Methode, welche im hiesigen Laboratorium bereits mit Erfolg zur Trennung der Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure angewandt wurde und welche mir die wünschenswerthesten Resultate lieferte. Sie besteht im Wesentlichen darin, dafs man das Gemenge von Säuren zu einem Theile mit Natron sättigt und nach Zugabe des Restes von freier Säure durch Destillation eine Trennung der Säuren, welche gröfsere Verwandtschaft zum Natron haben, von den flüchtigeren zu bewirken sucht. Dieses Verfahren wird mit den jedesmal übergegangenen reinen Säuren so oft wiederholt, als man aus den Silberbestimmungen des jedesmaligen Rückstandes Grund hat zu vermuthen, dafs man es noch mit einem Gemenge von Säuren zu thun habe. Man thut gut, stets nur kleine Mengen der Säure mit Natron zu sättigen, etwa soviel, als für zwei Analysen und einige Silberbestimmungen hinreicht und sich öftere Silberbestimmungen nicht gereuen zu lassen; man ist dann sicher, keine Säure übersehen

zu haben. Diese Methode hat vor der seither üblichen der Trennung der Natron-, Baryt- und Silbersalze durch successive Krystallisationen aus der Gesammtsalzmasse den Vortheil, dafs man, ohne durch Mutterlaugen und Umkrystallisiren Verluste zu erleiden, meist ein von vornherein zur Analyse geeignetes Salz hat, ferner, dafs sich selbst mit kleinen Mengen von Säure genaue Resultate erzielen lassen.

Durch Zersetzung der Natronsalze mit Schwefelsäure erhielt ich eine stark saure Flüssigkeit, auf welcher eine dünne, erst durch reichlichen Wasserzusatz verschwindende Oelschichte schwamm. Zu etwa $\frac{1}{10}$ mit kohlensaurem Natron gesättigt, erhielt ich als

Rückstand der I. Destillation

ein in schönen, compakten Nadeln krystallisirendes, in Wasser leicht, unter starker Wärmebindung lösliches Salz. Das sich schnell schwärzende amorphe Silbersalz verwandelte sich während des Auswaschens auf dem Filter in spiefsige Krystalle. Bei einem Versuche, es auf gewöhnliche Weise durch Erhitzen zu bestimmen, explodirte es, im Luftbade erfolgte die Zersetzung bei 75°.

0,356 Grm., mit Salpetersäure behandelt, hinterliefsen einen Rückstand von 0,335 Ag Cl = 75,17 pC. AgO.

Ameisensaures Silberoxyd enthält der Berechnung nach 75,81 pC.

Das aus dem Natronsalz dargestellte Bleisalz krystallisirte in schönen, das Licht stark brechenden, concentrisch gruppirten Säulchen und Nadeln.

2,063 Grm. gaben, mit Schwefelsäure zersetzt, 2,120 PbO SO_3 = 1,560 PbO = 75,63 pC.

Die Elementaranalyse von 0,854 Grm. ergab :

			berechnet
0,261 CO_2	= 8,33	C_2	8,05
0,062 HO	= 0,69	H	0,67
	75,63	PbO	75,17
	15,35	O_3	16,11
	100,00		100,00.

Die übergegangene Säure wiederum zu etwa $\frac{1}{10}$ mit Natron gesättigt, gab als

Rückstand der II. Destillation

ein dem vorigen in seiner Zusammensetzung gleiches Silbersalz, das Bleisalz konnte in bestimmbaren Krystallen erhalten werden. Der

Rückstand der III. Destillation

gab ein Silbersalz, wovon 0,313 Grm. 0,209 metallisches Silber hinterliefsen = 66,85 pC., was einem Gemenge von ameisensaurem und essigsaurem Silberoxyd entspricht. Der

Rückstand der Destillationen IV., V. und VI.

bestand aus reinem essigsaurem Natron, an der Krystallform des Silbersalzes und dessen übereinstimmenden Atomgewichtsbestimmungen nicht zu verkennen.

IV. 0,215 Grm. gaben 0,138 Ag = 64,51 pC.
V. 0,303 „ „ 0,194 „ = 64,12 „
VI. 0,186 „ „ 0,118 „ = 63,75 „

Unter diesen Umständen hielt ich eine Elementaranalyse für überflüssig. Der

Rückstand der VII. Destillation

gab ein Silbersalz, wovon 0,448 Grm. 0,264 metallisches Silber lieferten = 58,92 pC., was dem metacetonsauren Silberoxyd nahe genug entspricht.

Die Elementaranalyse des aus heifsem Wasser umkrystallisirten Silbersalzes gab folgende Resultate :

0,240 Grm. gaben :

			berechnet
0,170 CO_2	= 19,30	C_6	19,88
0,062 HO	= 2,83	H_5	2,76
	58,92	Ag	59,66
	18,95	O_4	17,70
	100,00		100,00.

Der *Rückstand der VIII. Destillation* gab ein nicht krystallisirbares Natronsalz; das Silbersalz gab einen Silbergehalt von 53,08 pC., was einem Gemenge von metacetonsaurem und valeriansaurem Silberoxyd entspricht. Der *Rückstand der IX. Destillation* war reines valeriansaures Natron.

Das blendend weifse Silbersalz löste sich ohne bemerkbare Schwärzung in kochendem Wasser und fiel daraus ohne erkennbare Krystallform beim Erkalten nieder.

0,174 Grm. des Silbersalzes liefsen 0,090 Ag = 51,72 pC.

Die Berechnung verlangt 51,67 pC.

Die Elementaranalyse von 0,230 Grm. lieferte :

			berechnet
0,234 CO_2	= 28,24	C_{10}	28,71
0,092 HO	= 4,43	H_9	4,30
	55,55	AgO	55,50
	11,78	O_3	11,49
			100,00

Rückstand der X. Destillation.

Die Menge der übergegangenen Säuren war so gering, dafs keine neue Destillation mehr versucht werden konnte.

Die Silberbestimmung — 0,194 Grm. ergaben 0,106 metallisches Silber = 54,79 pC. — wies deutlich genug auf Buttersäure hin.

Der Rest des Silbersalzes wurde zur Elementaranalyse verwendet.

0,322 Grm. lieferten :

			berechnet
0,298 CO_2	= 25,32	C_8	24,61
0,107 HO	= 3,72	H_7	3,59
	58,84	AgO	59,49
	12,12	O_3	12,31
			100,00.

Capronsäure und weitere Glieder der Reihe konnte ich, so gerne ich bei dieser Gelegenheit Kenntnifs von ihrem Verhalten gegen die übrigen Säuren genommen hätte, nicht auffinden.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich sonach, dafs die freie Ameisensäure die Essigsäure, diese die Metacetonsäure, die Metacetonsäure die Valeriansäure und diese die Buttersäure aus ihren Salzen austreibt, welches Verhalten treffliche Methoden zur Trennung und Reindarstellung aller dieser Säuren an die Hand giebt. Es wäre zu wünschen, dafs diese Beobachtungen durch Versuche mit den höheren Gliedern der Reihe bald vervollständigt würden.

II. Aldehyde und deren Ammoniakverbindungen.

Die von den Kalksalzen abdestillirte Flüssigkeit besafs alle Eigenschaften eines Aldehydes. Concentrirte Kalilauge veranlafste Harzbildung; Silberlösung gab unter den üblichen Umständen den schönsten Metallspiegel; kurze Zeit der Luft ausgesetzt, trat Säuerung ein. Um dieselben von dem anhängenden Wasser möglichst zu befreien, wurde wiederholt in immer kleineren Destillirgefäfsen rectificirt; die übergehenden Aldehyde waren meist schwach gelblich gefärbt, in dem zurückgebliebenen Wasser schwammen schwere Oeltropfen, welche zu ihrer Verflüchtigung viel Wasser bedurften. Dieser letzte Theil des Destillates besafs den Geruch des Bittermandelöls in hohem Grade.

Es wurde nun im Wasserbade eine vorläufige Trennung des Oeles von den Aldehyden versucht, doch reichte die Temperatur des siedenden Wassers nicht hin, um dies zu erreichen,

— erst bei etwa 120° hörte die Flüssigkeit auf zu sieden. Im Rückstande blieb ein intensiv gelb gefärbtes, das Licht stark brechendes Oel zurück, auf welches ich später zurückkommen werde.

Die Aldehyde wurden mit Chlorcalcium über Nacht in Berührung gelassen und dann eine Trennung derselben durch den Siedepunkt versucht.

Von der täglich mehr an Bestätigung gewinnenden Annahme ausgehend, dafs durch den Eintritt der Atomgruppe C_2 H_2 in eine flüchtige Verbindung ihr Siedepunkt um 19—20° erhöht wird, wurden folgende Portionen des Destillates für sich aufgefangen :

I. Das zwischen 23° (Temperatur, bei welcher das Sieden begann) und 40° Uebergegangene.
II. Flüssigkeit zwischen 40 und 60°.
III. „ „ 60 „ 80°.
IV. „ „ 80 „ 100°.
V. „ „ 100 „ 120°.

Aldehyd der Essigsäure.

Dasselbe bildete den Hauptinhalt des I. und II. Destillates.

Mit wasserfreiem Aether und trockenem Ammoniakgas in einem Proberöhrchen behandelt, bildete sich am Boden des Gefäfses eine schwere Flüssigkeitsschichte, welche bald zu einem Brei von deutlichen rhomboëdrischen Krystallen erstarrte. Dieselben wurden mit Aether gewaschen, unter der Luftpumpe in einer Atmosphäre von Ammoniakgas getrocknet und als kein Gewichtsverlust mehr stattfand, analysirt.

0,115 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt,

0,166 CO_2 = 39,36 pC. C.
0,120 HO = 11,56 pC. H.

Zur Stickstoffbestimmung dienten 0,097 Grm., welche, mit Salzsäure und Platinchlorid behandelt, 0,155 metallisches Platin = 22,70 pC. N lieferten.

Die krystallisirte Verbindung war sonach Aldehydammoniak, wie sich aus der Zusammenstellung der erhaltenen Zahlen ergiebt:

				gefunden	
4 Aeq.	C	24	39,34	39,36
7 „	H	7	11,48	11,56
2 „	O	16	26,23	26,38
1 „	N	14	22,95	22,70
		61	100,00.	

Durch die geringe Ausbeute an Zersetzungsproducten, welche ich bei Anwendung einer sehr verdünnten Schwefelsäure erhielt, genöthigt, die Arbeit zu wiederholen, gewann ich beträchtlichere Mengen dieses Aldehydes und ich versäumte nicht, eine Verbrennung der reinen Substanz zu machen.

0,266 Grm., mit Kupferoxyd in einer der Flüchtigkeit der Substanz entsprechend langen Röhre verbrannt, gaben:

0,533 CO_2	= 54,63	C_4	54,55
0,225 HO	= 9,39	H_4	9,09
	35,98	O_2	36,36
	100,00.		

Unter den Oxydationsproducten des Caseïns mit Braunstein und Schwefelsäure beschreibt Guckelberger eine Substanz, deren Siedepunct zwischen 55 und 70° liegt, welche er als das problematische Aldehyd der Metacetonsäure mit der Formel: $C_6 H_6 O_2$ betrachtet.

Die zwischen 60 und 80° übergegangene Flüssigkeit (Destillat III.) besafs alle Eigenschaften der von Guckelberger beschriebenen, nur konnte in Berührung mit Platinmohr keine Säure erhalten werden, was namentlich gegen den Charakter eines Aldehydes spricht. Die Menge der mir zu Gebote stehenden Substanz war so gering, dafs keine entscheidenden Versuche damit angestellt werden konnten. Mit Kali konnte allerdings ein ätherartiger Körper von nicht saurer Reaction abgeschieden

werden, während der Rückstand mit Schwefelsäure eine flüchtige Säure lieferte, aber leider in so geringer Menge, dafs nicht einmal eine Silberbestimmung davon gemacht werden konnte. Mir scheint es nicht unwahrscheinlich, dafs die Formel: $C_{10}H_{10}O_4$, welche aus den unten folgenden Daten der Verbrennung sich ergiebt, der Verbindung eines Aethers aus der Reihe $(C_2H_2)_n$ + HO mit einer der wasserfreien Säuren aus der Reihe $(C_2H_2)_n O_4$ entspricht.

Ich lasse hier die Resultate zweier ziemlich stimmender Analysen folgen.

0,231 Grm. gaben 0,500 CO_2 = 59,00 C.
0,214 HO = 10,30 H.
0,185 „ „ 0,399 CO_2 = 58,81 pC.
0,187 HO = 10,01 „

Es wäre zu wünschen, dafs bald volle Klarheit über diesen merkwürdigen Körper verbreitet würde.

Das Aldehyd der Buttersäure, welches Guckelberger in der angeführten Abhandlung beschreibt, konnte nicht erhalten werden, dagegen das

Aldehyd der Valeriansäure.

Die zwischen 80 und 100° übergegangene Flüssigkeit besafs einen durchdringenden, eigenthümlich schmalzartigen Geruch; sie besafs alle Eigenschaften des Aldehydes, war in Wasser unlöslich, leichtlöslich in Alkohol und Aether. Eine genauere Bestimmung des Siedepunktes hielt ich, als bei kleinen Mengen ohnehin nicht entscheidend und nothwendig fehlerhaft, für überflüssig. Das Destillat V. (die Flüssigkeit von 100—120°) theilte alle Eigenschaften des eben beschriebenen. Beide lieferten, mit Ammoniakflüssigkeit versetzt, eine trübe Flüssigkeit, welche sich in kurzer Zeit unter Abscheidung einer reichlichen Krystallisation einer Ammoniakverbindung klärte, welche sich in beiden als gleich zusammengesetzt erwies. Die Krystalle spiegelten mit deutlichen Octaëderflächen und enthielten viel Krystallwasser,

welches sie nur allmählig unter der Luftpumpe über einer Mischung von Salmiak und trockenem Kalkhydrat verloren.

Ein Theil des Destillates IV. wurde mit frisch ausgeglühtem Platinmohr in einem lose verschlossenen Gefäfse in Berührung gelassen, die entstandene saure Flüssigkeit mit Ammoniak sorgfältig neutralisirt und das Silbersalz dargestellt.

0,217 Grm. lieferten 0,061 metallisches Silber = 52,13 pC., dem Silbergehalt des valeriansauren Salzes nahezu entsprechend.

Die Verbrennung der zwischen 80 und 100° übergegangenen Flüssigkeit ergab folgende Werthe:

0,359 Grm. lieferten:

		berechnet	
0,915 CO_2	= 69,15	C_{10}	69,76
0,381 HO	= 11,79	H_{10}	11,62
	18,70	O_2	18,62
	100,00		100,00.

Die gut getrocknete Ammoniakverbindung ergab in zwei Versuchen mit den Destillaten IV. und V.:

IV. 0,130 Grm. gaben 0,278 CO_2 und 0,150 HO.

V. 0,164 „ „ 0,346 „ „ 0,190 „

0,162 Grm. lieferten, mit Natronkalk verbrannt, 0,185 metallisches Platin = 16,2 pC. N.

0,102 Grm., mit Salzsäure und Platinchlorid behandelt, 0,107 Platin = 14,8 pC. N.

Die berechneten und gefundenen Resultate stellen sich folgendermafsen dar:

			gefunden	
		berechnet	IV.	V.
C_{10}	60	58,25	58,30	57,58
H_{13}	13	12,62	12,80	12,86
N	14	13,59	16,2	14,8
O_2	16	15,54	„	„
	103	100,00.		

Aldehyd der Benzoësäure.

Es wäre nur noch das flüchtige Oel näher zu beschreiben, welches ich zunächst wegen seiner Eigenschaft, durch Aufnahme von 2 At. O in eine Säure überzugehen, den Aldehyden anreihe.

Sein Siedepunkt wurde nach der Rectification über Chlorcalcium zu 185° gefunden, es war vollkommen farblos, besafs einen angenehmen Geruch nach bitteren Mandeln und einen höchst brennenden Geschmack.

Die letzten Tropfen des Destillates verwandelten sich in der Kühlröhre in eine blätterige krystallinische Substanz, welche wenig in Wasser, dagegen leicht in Aether löslich war.

Der Luft ausgesetzt erfolgte die Verwandlung des Oeles in diese Krystalle, namentlich bei Anwesenheit von Wasser, sehr bald, sie erschienen durch anhängendes Oel durchsichtig, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser konnten sie in silberglänzenden quadratischen Blättchen erhalten werden.

Eine Portion des Oeles in einem Kölbchen mit Verdichtungsrohr unter schwacher Erwärmung mit nicht getrocknetem Chlorgas behandelt, wurde ebenfalls in diesen krystallinischen Körper verwandelt. Seine Auflösung in heifsem Wasser reagirte stark sauer; jener mit Kali neutralisirt und mit Silberlösung vermischt fiel ein amorphes Silbersalz nieder, welches aus heifsem Wasser beim Erkalten in glänzenden Schüppchen sich ausschied.

0,168 Grm. gaben 0,079 metallisches Silber = 47,52 pC. Die Berechnung verlangt für benzoësaures Silberoxyd 47,11 pC.

Das über Magnesia rectificirte Oel ergab in 0,247 Grm.:

			berechnet
0,709 CO_2	= 78,26	C	79,24
0,131 HO	= 5,89	H	5,66
	15,85	O	15,10
	100,00		100,00,

entsprechend der Formel: $C_{14} H_6 O_2$.

Die aus dem Oele entstandene Säure gab folgende Verbrennungsresultate :

0,186 Grm. gaben :

		berechnet	
0,468 CO_2	= 68,60	C_{14}	68,85
0,085 HO	= 5,08	H_6	4,91
	26,32	O_4	26,24
	100,00		100,00,

welche über die Formel : C_{14} H_6 O_4 keinen Zweifel lassen.

Sämmtliche Producte der Oxydation erwiesen sich durch besondere Prüfung als schwefel- und stickstofffrei. An Nitrile war ohnehin bei einem Ueberschufs an freier Säure nicht zu denken.

Der Rückstand, zum gröfsten Theil aus schwefelsaurem Manganoxydul bestehend, gab, mit dünnem Kalkbrei versetzt und destillirt, beträchtliche Mengen von Ammoniak — der eigenthümliche Geruch des Destillates liefs einen Gehalt an flüchtigen Basen vermuthen. Mit Oxalsäure neutralisirt schieden sich Krystalle eines Salzes ab, welches in Weingeist bis auf Spuren eines Körpers, mit welchem keine Versuche angestellt werden konnten, unlöslich war.

Vergleichen wir schliefslich zur Constatirung der Anfangs ausgesprochenen Behauptung der Gleichheit der Oxydationsproducte der stickstoff- und schwefelhaltenden Thier- und Pflanzenstoffe, die Resultate der mehrfach erwähnten Arbeit Guckelberger's mit den meinigen.

Oxydationsproducte
des
thierischen Caseins,
Fibrins und Albumins *Pflanzenfibrins*
mit Braunstein und Schwefelsäure.

Aldehyd der	Essigsäure	C_4	H_4	O_2	Aldehyd des Essigsäure
„	„ Buttersäure	C_8	H_8	O_2	„ „ „
„	„	C_{10}	H_{10}	O_2	Aldehyd der Valeriansäure
	Ameisensäure	C_2	H_2	O_4	Ameisensäure
	Essigsäure	C_4	H_4	O_4	Essigsäure
	Metacetonsäure	H_6	H_6	O_4	Metacetonsäure
	Buttersäure	C_8	H_8	O_4	Buttersäure
	Valeriansäure	C_{10}	H_{10}	O_4	Valeriansäure
	Capronsäure	C_{12}	H_{12}	O_4	„
	Benzoësäure	C_{14}	H_6	O_4	Benzoësäure
	Bittermandelöl	C_{14}	H_6	O_2	Bittermandelöl.

Sehr möglich, dafs die Lücken in der einen wie in der anderen Reihe durch weitere Versuche ausgefüllt werden, jedenfalls ist jedoch das Nichtvorhandenseyn des einen oder anderen Zersetzungsproductes bei sonst völliger Uebereinstimmung kein Grund zur Widerlegung der ausgesprochenen Ansicht über die Identität der am meisten verbreiteten Thier- und Pflanzenstoffe.

Ueber die durch Einwirkung des salpetersauren Bleioxyds auf Blei entstehenden Salze;

von Dr. *Th. Bromeis.*

Proust machte vor nahe 28 Jahren die Beobachtung, dafs sich das metallische Blei in einer heifsen Lösung von salpetersaurem Bleioxyd auflöse und hierdurch beim Erkalten der

Flüssigkeit ein in gelben glänzenden Schuppen krystallisirendes Salz erhalten werde, dessen Entstehung er irrthümlich einer hierbei auftretenden Desoxydation des Bleioxyds zuschrieb, indem er dasselbe als ein salpetersaures Bleisuboxyd betrachtete.

Nach ihm waren es ziemlich gleichzeitig (1812) Berzelius *) und Chevreul **), welche aufserdem, dafs sie das Salz Proust's für ein salpetrigsaures Bleioxyd erklärten und in der Oxydation des Bleis durch die Salpetersäure des angewandten Salzes den wahren Grund seiner Entstehung erkannten, auf die Existenz eines zweiten Salzes, eines noch mehr Basis enthaltenden salpetrigsauren Bleioxyds hinwiesen.

Bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Untersalpetersäure und die salpetrige Säure wurde Péligot auch auf die Untersuchung der Bleisalze der Säuren des Stickstoffs geführt ***). Wir verdanken ihm die Unterscheidung und die Analyse dreier durch die Einwirkung von salpetersaurem Bleioxyd auf Blei sich bildender Salze, für welche er die folgenden Formeln aufstellte:

1) $\dot{Pb}_2 \ddot{N} + \dot{H}$
2) $\dot{Pb}_7 \ddot{N}_2 + \dot{H}_3$
3) $\dot{Pb}_4 \ddot{N} + \dot{H}$.

Die vorliegende Arbeit, welche in der Untersuchung der salpetrigsauren Bleisalze ihre Veranlassung fand, hat aufserdem, dafs sie die Resultate Péligot's in dem Meisten bestätigt, jenen drei Verbindungen einige neue hinzuzufügen.

Die Darstellung dieser Bleisalze geschah in der Art, dafs die Auflösung des salpetersauren Bleioxyds in verschiedenen Verhältnissen und bei verschiedener Dauer der Einwirkung mit Bleidrehspähnen in einem geräumigen Kolben meist der Siedhitze

---

*) Gilb. Annal. XL, 186 und XLVI, 153.

**) Annal. de Chim. LXXXIII, 67 und LXXXIV, 5.

***) Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. II, 87.

ausgesetzt wurden, wobei stets ein Ueberschufs an Blei vorhanden war. Die Entwickelung von Stickoxyd, welche erst bei ungefähr 80° C. beginnt, ist im spätern Verlauf der Operation so unbedeutend, dafs es oft nicht möglich war, seine Gegenwart zu entdecken. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald nach Beginn der Einwirkung gelb, verliert allmählig an Intensität der Farbe, ohne aber, selbst bei lange fortgesetzter Einwirkung, sich gänzlich zu entfärben. Es täuscht hier leicht die stark zunehmende Menge des sich durch die Kohlensäure der Luft bildenden kohlensauren Bleioxyds, dem sich noch die Kieselsäure des sehr angegriffenen Glases, sowie wahrscheinlich auch noch ein sehr basisches, unlösliches, weifses Salz irgend einer Stickstoffsäure zugesellt. Aufser bei dem zuerst zu gewinnenden Salz erhält man wohl nie ein anderes rein und unvermischt, wie man denn überhaupt die Darstellung irgend einer bestimmten Verbindung dieser Art nichts weniger als in seiner Gewalt hat. Zuweilen setzen sich drei verschiedene Salze aus der erkaltenden Lösung ab, welche, wenn man es nicht vorzieht, dieselben durch Auflösen und längeres Behandeln mit Blei in der Siedhitze in basischere Verbindungen überzuführen (diese sind oft mechanisch leicht trennbar), mit einigen Schwierigkeiten durch Entfernung der löslicheren mittelst der nöthigen Quantität kochenden Wassers getrennt werden können. Durch rasche Abkühlung fallen die Salze als weifses Pulver, ziehen, noch feucht, leicht Kohlensäure an und verwittern über Schwefelsäure oder im Vacuum, wie in der Wärme, aus welchen Gründen sie schwierig zu trocknen sind; einmal lufttrocken lassen sich dieselben leicht aufbewahren.

Die Analyse dieser Bleisalze geschah nach einer besonderen Methode, die ich dem Herrn Prof. Bunsen verdanke, in dessen Laboratorium diese Arbeit ausgeführt wurde. — Der Apparat besteht zunächst aus einem zwei Fufs langen Chlorcalciumrohr, welchem sich eine ungefähr 20 Zoll lange, mit reducirten Kupfer-

drehspähnen gefüllte und zur Abscheidung des Sauerstoffs der Luft dienende Röhre anschliefst, die an ihrem einen Ende zu einer Spitze ausgezogen ist, um mit einer ebenfalls ausgezogenen, 10 Zoll langen zweiten Glasröhre in Verbindung gesetzt zu werden. Diese Röhre nimmt in ihrem hintern Theil ein mit der zu untersuchenden Substanz gefülltes Platinschiffchen, davor reducirtes Kupfer auf. Hieran reiht sich ein Chlorcalciumrohr, das an seinem andern Ende mit einem wiederum von reducirtem Kupfer erfüllten Glasrohr in Verbindung steht, dessen Zweck ist, die sich aus dem hier anschliefsenden Aspirator diffundirenden Gase, Luft und Wasserdampf, unschädlich zu machen. — Dieser Apparat erfordert die Anbringung dreier Feuerstellen für die drei beschriebenen Glasröhren, von denen die mittelste, damit das Anschmelzen der Asche gänzlich vermieden bleibt, von einem mit Kohlenpulver erfüllten Kupferblech umgeben werden mufs. Nachdem das Kupfer für die beiden kleineren Glasröhren im Wasserbade getrocknet, die äufserste schnell gefüllt und mit dem Aspirator verbunden ist, führt man das Platinschiffchen mit seinem Inhalt, deren beider Gewicht bekannt ist, in das mittelste Rohr ein, legt das trockne Kupfer vor, wiegt Chlorcalciumrohr, sowie die ganze so gefüllte Röhre (ihr Gewicht betrug zwischen 50 und 60 Grm.), verbindet beide, bringt die Glasröhre vorsichtig in Kohle und Kupferblech und stellt den Apparat zusammen, ohne jedoch die erste mit Kupfer gefüllte und während der letzteren Operationen schon in's Glühen gebrachte Röhre auch schon dem ganzen System anzufügen, indem erst aus derselben alles hygroscopische Wasser entfernt seyn mufs. Ist dieses geschehen, so schliefst man auch hier und läfst nun dadurch, dafs man den Aspirator in Gang setzt, einen sehr langsamen Strom von Stickstoff durch den Apparat hindurchgehen. Ist man überzeugt, alle atmosphärische Luft auf diese Weise entfernt zu haben, so bringt man die letzte, zunächst am Aspirator befindliche Röhre in's Glühen, schmilzt

alsdann mit dem Löthrohr die das Platinschiffchen enthaltende Röhre an ihrem dünneren Theile zwischen Kupferblech und Kautschuck ab und bringt nun endlich (natürlich von der dem Aspirator zugekehrten Seite aus) auch diese allmählig zum Glühen. Nach beendetem Versuch und Erkalten der Röhre unterbricht man den Apparat da, wo das Chlorcalciumrohr mit der äufsersten Röhre zusammenhängt, sprengt die zugeschmolzene Spitze ab, zieht vorsichtig etwas Luft hindurch und wiegt nun Chlorcalciumrohr und jene Verbrennungsröhre sammt ihrem Inhalt, ohne die beim Abschmelzen und Absprengen erhaltenen Spitzen zu vergessen. Das, was die Glasröhre weniger wiegt, ist der Gehalt der Substanz an Stickstoff und Wasser zusammen genommen; da letzteres sich aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciums ergiebt, so ist damit auch die Menge des Stickstoffs bekannt. Nach Entfernung des Kupfers aus der Röhre (dieses darf nicht vollständig oxydirt seyn), oder bequemer nach dem Absprengen des hintern Theils der Verbrennungsröhre, wird nun auch das Schiffchen mit dem Bleioxyd gewogen. Die Summe endlich aus Bleioxyd + Stickstoff + Wasser vom Gewicht der angewandten Substanz abgezogen ergiebt die Quantität des auf das Kupfer übergegangenen Sauerstoffs.

Diese Methode der Analyse läfst sich, wie umständlich sie auch erscheinen mag, mit ihren Vorbereitungen in vier Stunden bequem ausführen. Dieselbe bietet den grofsen Vortheil der Bestimmung aller Factoren der Verbindung durch einen Versuch und liefert, was gerade bei der Untersuchung unserer Salze von Wichtigkeit ist, hinsichtlich des Sauerstoffgehalts genügende Resultate, indem ja der Gewichtsverlust der Röhre, gleichgültig von wie vielem Wasser und Stickstoff herrührend, die gewogene Menge Bleioxyd, das bekannte Gewicht des angewandten Salzes die hinreichenden Daten zu seiner Bestimmung sind. Der einzige Einwurf gegen die Methode könnte vielleicht nur der seyn, dafs die Quantität des Stickstoffs von der des Wassers abhängig

sey. Allein bei einiger Vorsicht hinsichtlich der Hygroscopie des Kupfers ist ein Fehler hier, gerade wie der stets auftretende Wasserüberschufs der gewöhnlichen organischen Elementaranalyse, in Beziehung auf die Bestimmung des Stickstoffs von keinen für die Formel nachtheiligen Folgen. Uebrigens werden die unten angeführten Analysen die Empfehlung einer Methode rechtfertigen, die mit gleichem Erfolg auch für die übrigen Metallsalze der Stickstoffsäuren in Anwendung gebracht werden dürfte.

Das relative Verhältnifs der Basis in diesen untersalpetersauren Salzen ist wie 2 : 3½, in den salpetrigsauren wie 2, 3 und 4. Aufser dem durch die erste Einwirkung der Bleisalpeterlösung auf das Blei entstehenden Salz, welches in seinem Wassergehalt schmilzt, behalten alle übrigen Verbindungen ihre Form nach dem Glühen im Oxyd bei. Die Auflösung in nicht ganz luftfreiem Wasser ist immer milchig trüb. Die Löslichkeit nimmt mit zunehmender Basis ab; die Salze sind schwer löslich in kaltem, besser in kochendem Wasser, leicht in Essigsäure. Eine concentrirte Auflösung in letzterer zeigt unter einer gelblichen Flüssigkeit eine schwere ölartige, die einige Zeit der Wärme ausgesetzt, zu einer gummiähnlichen, sehr klebenden Masse wird. Alkohol und Aether fällen die Salze aus ihren Lösungen als gelblich weifses Pulver; salpetersaures Kupferoxyd bewirkt einen hell blaugrünen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen gelben Niederschlag, der sogleich schmutzig grün und endlich braunschwarz wird. Reaction alkalisch. Nicht alle diese Verbindungen ertragen, wie Péligot angiebt, eine Temperatur von 100° C., ohne eine Zersetzung zu erleiden, es beginnt dieselbe vielmehr, aufser bei dem vierfach-basischen salpetrigsauren Salz, bei ungefähr 85° C. Concentrirte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wirken in der Kälte sehr langsam ein, ohne bemerkbare Entwickelung rother Dämpfe. — Das Krystallsystem dieser Reihe ist das rhombische oder ein- und einaxige.

1) Zweifach-basisches untersalpersaures Bleioxyd.

Dieses durch die erste Einwirkung der Bleisalpeterlösung auf Blei entstehende Salz wurde nach der Vorschrift Péligot's dargestellt durch Erhitzen der Lösung von 100 Theilen des Salzes mit 63 Theilen Blei (1 : 1 Aeq.). Es krystallisirt in strohgelben, glänzenden Blättern, in der Form rectangulärer Prismen mit rhombischer Pyramide. Es ist dieses das zuerst von Proust beschriebene Salz, welches Berzelius und Chevreul für salpetrigsaures, Péligot für untersalpetersaures Bleioxyd erklärten. Von allen Salzen ist dieses das am leichtesten in Wasser lösliche, denn 85 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Theil davon auf; es beginnt bei 85° C. seine Zersetzung, schmilzt bei höherer Temperatur in seinem Krystallwasser unter Aufblähen, behält dagegen seine Form bei, wenn man ihm seinen Wassergehalt sehr langsam, durch allmählig gesteigerte Erhitzung im Oelbad entzieht, wobei es endlich weifs geworden ist und sich nun auch, wie die übrigen Verbindungen, der Glühhitze ohne Formveränderung aussetzen läfst. Das trockne Salz, nach und nach in siedendes Wasser eingetragen und mehrere Stunden hindurch in dieser Temperatur erhalten, wird nicht zersetzt; ist aber metallisches Blei zugegen, so geht, unter Entwickelung von sehr wenig Stickoxyd, eine allmählige Zersetzung vor sich. Die Resultate der Analyse sind folgende :

1) 3,1257 Grm. gaben 0,2821 Ṅ + Ḣ; 0,1289 Ḣ; 2,4936 Ṗb;
2) 2,6378 „ „ 0,2424 Ṅ + Ḣ; 0,1142 Ḣ; 2,1025 Ṗb;
3) 3,4439 „ „ 0,3153 Ṅ + Ḣ; 0,1449 Ḣ; 2,7456 Ṗb,
4) 3,9768 „ „ 0,3555 Ṅ + Ḣ; 0,157 Ḣ; 3,1806 Ṗb.

In 100 Theilen :

	gefunden				berechnet		
	I.	II.	III.	IV.			
Stickstoff	4,901	4,860	4,948	4,992	5,04	$\ddot{N}$	175,06
Sauerst.	11,198	11,104	11,121	11,082	11,50	O_4	400,00
Bleioxyd	79,777	79,707	79,724	79,979	80,23	$\dot{P}b_2$	2789,28
Wasser	4,124	4,329	4,207	3,947	3,23	$\dot{H}$	112,48
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,00		3476,82.

Die Formel für dieses Salz ist dieselbe, wie sie Péligot aufstellte; Berzelius wandelte sie in den Ausdruck $\dot{P}b_2\ \ddot{N} + \dot{P}b_2\ \ddot{N} + \dot{H}_2$ um. Was die Reinheit der Verbindung anbelangt, so scheint eine grofse Zahl ausgeführter Analysen zu beweisen, dafs bei der Darstellung derselben eine möglichst niedrige Temperatur angewendet werden mufs, da, so lange noch metallisches Blei im Ueberschufs anwesend ist, bei höherer Temperatur in Folge der Zersetzung und Bildung basischerer Verbindungen ein unreines Salz erhalten wird. So ergab die Analyse eines ohne diese Vorsicht dargestellten Salzes die Formel: $4\ \dot{P}b_2\ \ddot{N} + \dot{P}b_2\ \ddot{N} + \dot{H}_7$, welche, aufserdem dafs sie für die Erklärung der Bildungsweise späterer Verbindungen eine Stütze abgiebt, von weiter keinem Interesse ist.

2) $\dot{P}b_7\ (\ddot{N} + \ddot{N}) + \dot{H}_3$.

Dieses Salz, welches ich anfangs seiner Zusammensetzung nach mit dem folgenden für identisch zu halten geneigt war, hatte sich, nachdem die Lösung des salpetersauren Bleioxyds mehrere Tage hindurch über einem grofsen Ueberschufs von Blei im Sieden erhalten war, auf einem gleichzeitig mit auskrystallisirten, weiter unten beschriebenen grünen Salz in einzelnen wohl ausgebildeten, harten Krystallen abgesetzt und konnte so einzeln abgenommen werden. Das Salz ist ohne Glanz, seine Farbe hell ziegelroth. Der Winkel des vertikalen Prismas beträgt 123°, der des Längsprismas 63°. Die Krystalle sind spaltbar nach der Horizontalfläche, geringer parallel der

Fläche des vertikalen Prismas. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Resultate :

1) 3,4027 Grm. gaben 0,2124 $\ddot{N}$ + $\dot{H}$; 0,1073 $\dot{H}$; 2,9274 $\dot{P}b$;
2) 2,8258 „ „ 0,172 $\ddot{N}$ + $\dot{H}$; 0,0868 $\dot{H}$; 2,4306 $\dot{P}b$;
3) 3,1145 „ „ 0,1919 $\ddot{N}$ + $\dot{H}$; 0,0952 $\dot{H}$; 2,6794 $\dot{P}b$.

In 100 Theilen :

	gefunden			berechnet		
	I.	II.	III.			
Stickstoff	3,089	3,015	3,106	3,08	$\ddot{N}_2$	350,12
Sauerstoff	7,726	7,898	7,809	7,93	O_9	900,00
Bleioxyd	86,032	86,015	86,028	86,01	$\dot{P}b_7$	9762,48
Wasser	3,153	3,072	3,057	2,98	$\dot{H}_3$	337,44
	100,000	100,000	100,000	100,00		11350,04.

Ob als die rationelle Formel für diese Verbindung: $\dot{P}b_4\ \ddot{N}$ + $\dot{P}b_3\ \ddot{N}$ + $\dot{H}_3$ oder $\dot{P}b\ \ddot{N}$ + $\dot{P}b_6\ \ddot{N}$ + $\dot{H}_3$ anzusehen ist (von den hier möglichen salpetersauren Salzen ist nur $\dot{P}b_3\ \ddot{N}$ und $\dot{P}b_6\ \ddot{N}$ bekannt), mufs der Entscheidung eines Jeden überlassen bleiben; doch spricht für die erstere von beiden die Zusammensetzung des unter No. 4. erwähnten Salzes.

3) Zweisiebentel untersalpetersaures Bleioxyd.

Die Analysen dieses zuerst von Péligot dargestellten und untersuchten Salzes von orangerother Farbe, welches auch durch Kochen der Lösung von $\dot{P}b_2\ \ddot{N}$ + $\dot{H}$ mit Blei erhalten wird, bestätigen die folgenden Resultate der Untersuchung :

1) 3,2594 Grm. gaben 0,1999 $\ddot{N}$ + $\dot{H}$; 0,0958 $\dot{H}$; 2,8172 $\dot{P}b$;
2) 3,7844 „ „ 0,2314 $\ddot{N}$ + $\dot{H}$; 0,1112 $\dot{H}$; 3,2684 $\dot{P}b$;
3) 4,4244 „ „ 0,2721 $\ddot{N}$ + $\dot{H}$; 0,1332 $\dot{H}$; 3,8242 $\dot{P}b$;
4) 3,3802 „ „ 0,2141 $\ddot{N}$ + $\dot{H}$; 0,1058 $\dot{H}$; 2,9216 $\dot{P}b$.

In 100 Theilen :

	gefunden				berechnet		
	I.	II.	III.	IV.			
Stickstoff	3,194	3,176	3,139	3,204	3,11	$\ddot{N}_2$	350,12
Sauerst.	7,434	7,494	7,416	7,233	7,11	O_8	800,00
Bleioxyd	86,438	86,392	86,434	86,434	86,78	$\dot{P}b_7$	9762,48
Wasser	2,939	2,938	3,011	3,129	3,00	$\dot{H}_3$	337,44
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,00		11250,04.

Für die sich hieraus ergebende Formel: $\dot{P}b_7\ddot{N}_2 + \dot{H}_3$ ist L. Gmelin *) eine andere : $2\dot{P}b_4\ddot{N} + \dot{H}_3$ anzunehmen geneigt, welche aber der Berechnung nach erfordert :

Stickstoff	2,77
Sauerstoff	6,33
Bleioxyd	88,24
Wasser	2,66
	100,00.

Die Krystallform dieses Salzes ist eine Combination des vertikalen rhombischen Prismas, einem Längsprisma und der Längsfläche.

4) $\dot{P}b_7(\ddot{N} + \ddot{N}) + \dot{H}_3$.

In der Absicht, das vorige Salz wiederholt darzustellen, erhielt ich eine ebenfalls orangerothe, mehr glänzende und hinsichtlich der Krystallform mehr Flächen zählende Verbindung, die bei der genügenden Uebereinstimmung, welche sich unter den Analysen bekundete, die Aufsuchung einer andern Formel erforderte. Die Resultate der Analyse sind nämlich :

1) 3,5108 Grm. gaben 0,2113 $\ddot{N} + \dot{H}$; 0,096 $\dot{H}$; 3,0798 $\dot{P}b$;
2) 3,37 „ „ 0,2037 $\ddot{N} + \dot{H}$; 0,0992 $\dot{H}$; 2,9547 $\dot{P}b$;
3) 3,5663 „ „ 0,2247 $\ddot{N} + \dot{H}$; 0,1104 $\dot{H}$; 3,128 $\dot{P}b$.

In 100 Theilen :

*) Dessen Handb. 4. Aufl. III, 144.

	gefunden			berechnet		
	I.	II.	III.			
Stickstoff	3,284	3,101	3,205	3,14	$\ddot{N}_2$	350,12
Sauerstoff	6,258	6,279	5,989	6,28	O_7	700,00
Bleioxyd	87,724	87,676	87,710	87,55	$\dot{Pb}_7$	9762,48
Wasser	2,734	2,944	3,096	3,03	$\dot{H}$	337,44
	100,000	100,000	100,000	100,00		11150,04.

Hieraus ergiebt sich als der wahrscheinlich richtigste Ausdruck der Verbindung die Formel: $\dot{Pb}_3 \ddot{N} + \dot{Pb}_4 \ddot{N} + \dot{H}_3$, deren erstes Glied, wie aus dem Späteren ersichtlich, ebenfalls als ein Product der Bleisalpeterlösung auf Blei erhalten wird.

5) Zweifach-basisches salpetrigsaures Bleioxyd

entsteht, jedoch nur in geringer Menge, wenn man die Lösung des zuerst erwähnten Salzes, des $\dot{Pb}_2 \ddot{N} + \dot{H}$ einige Zeit hindurch über Blei sieden läfst. Es setzt sich dann nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf jenem untersalpetersauren Salz in ziemlich langen Nadeln ab, in der Gestalt rectangulärer Prismen mit rhombischer Pyramide, an dessen Enden in Folge von Zwillingsbildung einspringende Winkel erkennbar sind. Wie man oft bei der Darstellung Gemenge verschiedener Salze erhält, so tritt auch dieses Salz in Gemeinschaft mit eben jenem in gelben Blättern krystallisirenden als Verunreinigung besonders des orangerothen auf. Seine Trennung von diesen Verbindungen läfst sich, da sein Löslichkeitsverhältnifs dem einen derselben sehr nahe liegt, nur mechanisch bewirken, indem die sehr lose an den andern Krystallen ansitzenden Nadeln nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit durch vorsichtiges Aufstofsen des umgekehrten Gefäfses abfallen. Die Farbe dieses Salzes ist goldgelb. Das Resultat der Analyse ist folgendes:

1) 3,5143 Grm. gaben 0,3034 $\ddot{N} + \dot{H}$; 0,136 $\dot{H}$; 2,8975 $\dot{Pb}$;
2) 3,1336 „ „ 0,2688 $\ddot{N} + \dot{H}$, 0,1107 $\dot{H}$; 2,5843 $\dot{Pb}$.

In 100 Theilen:

	gefunden I.	gefunden II.	berechnet		
Stickstoff	4,763	5,045	5,18	N	175,06
Sauerstoff	8,918	8,951	8,89	O_5	300,00
Bleioxyd	82,449	82,471	82,60	$\dot{Pb}_2$	2789,28
Wasser	3,870	3,533	3,33	$\dot{H}$	112,48
	100,000	100,000	100,00		3376,82.

6) Dreifach-basisches salpetersaures Bleioxyd.

Berzelius und Chevreul hatten ein jeder bei seinen Untersuchungen über das salpetrigsaure Bleioxyd auch eine Verbindung erhalten, welche ersterer als ein in kleinen ziegelrothen Blättchen krystallisirendes wasserfreies, letzterer als ein in fleischfarbenen Nadeln sich absetzendes wasserhaltiges Salz beschrieb, dessen Zusammensetzung sie, wie folgt, angaben:

	gefunden Berzelius	gefunden Chevreul	berechnet
Salpetrige Säure	10,17	9,9	10,20
Bleioxyd	89,83	90,1	89,80
	100,00	100,0	100,00.

Ungeachtet dieser Uebereinstimmung in den Analysen vermuthete Chevreul, gestützt auf den von ihm gefundenen Wassergehalt, dafs Berzelius' Salz weniger Basis als das seinige enthalten habe. Péligot erklärte später, dafs er auch oft ein Salz von gleichkommender Farbe und Zusammensetzung erhalten, aber gefunden habe, dafs es ein Gemenge des orangerothen ($\dot{Pb}_7 \ddot{N}_2 + \dot{H}_5$) mit dem gelben ($\dot{Pb}_2 \ddot{N} + \dot{H}$) sey, in welches es sich, mit einer zur Auflösung nicht genügenden Menge kochenden Wassers behandelt, spalte.

Ich mufs dennoch von Neuem die Existenz dieses Salzes behaupten, welche Berzelius selbst später bezweifelt zu haben scheint, indem er desselben in seinem Lehrbuch nicht erwähnt. Was die Differenz zwischen seinen und Chevreul's Resultaten anbetrifft, so scheinen beide verschiedene Salze analysirt zu haben, nämlich Berzelius das dreifach-basische, Chevreul

das vierfach-basische, Verbindungen, welche hinsichtlich ihres so nahe liegenden Bleioxydgehalts (89,8 und 90,4 pC. Pb) zu diesem Irrthum veranlassen konnten. Der Grund, welchen Péligot gegen die Existenz dieses Salzes angeführt hat, ist defshalb nicht richtig, weil, wie vielfache Versuche gezeigt haben, die längere Zeit hindurch mit kochendem Wasser behandelten Lösungen dieser basischeren Salze überhaupt eine derartige Zersetzung erleiden, dafs auch jene weniger Basis enthaltenden Verbindungen entstehen.

Dieses Salz bildet sich immer, wenn man die Lösung des orangerothen Salzes einige Stunden lang über Blei sieden läfst. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit setzen sich an die Wandung des Gefäfses die einzelnen kleinen Krystallnadeln meist zu concentrischen, halbkugelförmigen Gruppen zusammen. Besonders merkwürdig ist seine Farbenverschiedenheit; denn ein Mal wird es von lebhaft feuerrother, dann wieder von grüner Farbe und hohem Glanze, oder aber bei verschiedenen Darstellungen in allen Uebergängen zwischen diesen erhalten. Auf der Rückseite, mit welcher die rothgelben Varietäten an der Gefäfswand festgesessen haben, zeigt das Salz einen helleren und dichteren Kern von einem lockeren, ähnlich etwa dem Natrolith, umgeben, während bei der grünen Varietät die einzelnen etwas gröfseren Krystalle weniger gedrängt um gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppirt liegen. Wenn man aus der umgebenden, meist krystallinisch-körnig abgesonderten Masse gleicher Zusammensetzung das Salz herausnimmt und jede einzelne Gruppe mit der Spritzflasche abspült und rasch trocknet, so kann man dasselbe leicht ganz rein erhalten. Mit der Zeit erhalten namentlich die röthlichen Arten einen matten Schein, die kleinen Krystallgruppen fallen bei der Berührung leicht auseinander und haben überhaupt das Ansehen eines verwitterten Salzes. Die hinlängliche Uebereinstimmung der Analysen des sehr glänzenden grünen Salzes mit denen der übrigen setzt es aufser Zweifel,

dafs dieses Salz wasserfrei krystallisirt. Das Ergebnifs der Analyse war :

1) 4,3089 Grm. gaben 0,1966 $\dot{N} + \dot{H}$; 0,04 $\dot{H}$; 3,8544 $\dot{P}b$;
2) 4,5184 „ „ 0,2025 $\dot{N} + \dot{H}$; 0,0254 $\dot{H}$; 4,0367 $\dot{P}b$;
3) 4,936 „ „ 0,2204 $\dot{N} + \dot{H}$; 0,039 $\dot{H}$; 4,4213 $\dot{P}b$;
4) 5,2257 „ „ 0,2187 $\dot{N} + \dot{H}$; 0,0184 $\dot{H}$; 4,6808 $\dot{P}b$;
5) 2,931 „ „ 0,1184 $\dot{N} + \dot{H}$; 0,014 $\dot{H}$; 2,6198 $\dot{P}b$;
6) 2,6971 „ „ 0,116 $\dot{N} + \dot{H}$; 0,0147 $\dot{H}$; 2,4102 $\dot{P}b$.

In 100 Theilen :

	gefunden: Ziegelrothes Salz I.	II.	III.	berechnet		
Stickstoff	3,634	3,920	3,675	3,76	$\dot{N}$	175,06
Sauerstoff	5,985	6,179	5,962	6,44	O_5	300,00
Bleioxyd	89,453	89,339	89,573	89,80	$\dot{P}b_3$	4183,92
Wasser	0,928	0,562	0,790	„		„
	100,000	100,000	100,000	100,00		4658,98.

	gefunden: Grün, matt IV.	Grün, sehr glänzend V.	VI.
Stickstoff	3,832	3,562	3,756
Sauerstoff	6,243	6,578	6,335
Bleioxyd	89,573	89,383	89,364
Wasser	0,352	0,477	0,545
	100,000	100,000	100,000.

Diejenigen der vorhergehenden Analysen, welche in Folge der Gegenwart von Wasser, das zwar nicht dem Salz angehört, aber natürlich doch in Rechnung gebracht werden mufste, von der Berechnung mehr oder weniger abweichen, wurden zu einer Zeit ausgeführt, wo bei der noch geringen Bekanntschaft mit der Methode der Analyse keine genaueren Resultate erwartet werden konnten.

7) Vierfach-basisches salpetrigsaures Bleioxyd.

Dieses durch die äufserste Einwirkung des salpetersauren Bleioxyds auf Blei, und zwar aus sehr verdünnten Lösungen sich bildende Salz ist, wie in dem Vorhergehenden erwähnt wurde, wahrscheinlich schon von Chevreul dargestellt worden; Berzelius giebt als Merkmale desselben diejenigen an, welche zu dem unter der vorhergehenden Nummer erwähnten ziegelfarbigen passen. Péligot, welcher auch die Zusammensetzung dieses Salzes feststellte, hat es von schwach rosenrother, Chevreul fleischfarben, ich aufser diesen von hell grün-brauner Farbe erhalten. Die einzelnen dünnen Prismen lagern sich, wie bei dem vorigen grünen Salz, concentrisch um gemeinsamen Mittelpunkt, haben einen starken Seidenglanz, ein verhältnifsmäfsig geringes specifisches Gewicht und eine auffallende Beständigkeit, denn das Salz entläfst sein Wasser erst weit über 150° C.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

1) 2,0535 Grm. gaben 0,104 $\dot{N} + \dot{H}$; 0,048 $\dot{H}$; 1,8557 $\dot{P}b$;
2) 1,9745 „ „ 0,0985 $\dot{N} + \dot{H}$; 0,044 $\dot{H}$; 1,7852 $\dot{P}b$.

In 100 Theilen:

	gefunden		berechnet		
	I.	II.			
Stickstoff	2,727	2,760	2,84	$\dot{N}$	175,06
Sauerstoff	4,568	4,599	4,87	O_5	300,00
Bleioxyd	90,368	90,413	90,47	$\dot{P}b_4$	5578,56
Wasser	2,337	2,228	1,82	$\dot{H}$	112,48
	100,000	100,000	100,00		6166,10.

In dem Vorhergehenden wurden die Salze in der Reihenfolge abgehandelt, wie diese durch deren mögliche Bildungsweise von selbst vorgeschrieben ist. Es scheinen nämlich hier zwei Zersetzungen neben einander Statt zu finden, von denen die eine die Bildung der beiden untersalpetersauren Salze, sowie die der beiden Doppelverbindungen, die andere die Entstehung

der drei übrigen salpetrigsauren Salze veranlafst. Diese Auffassung erleichtert die sonst so schwierige Erklärung der Bildung dieser sämmtlichen Verbindungen. Denn :

Erste Zersetzungsreihe.

1) $\left.\begin{matrix}\dot{Pb}\,\ddot{\dot{N}}\\ Pb\\ H\end{matrix}\right\}$ $\dot{Pb}_2\,\ddot{\dot{N}} + \dot{H}$

			Sauerstoffverh. der Basis zur Säure
2) $\left.\begin{matrix}4\,\dot{Pb}\,\ddot{\dot{N}}\\ 6\,Pb\\ 3\,\dot{H}\end{matrix}\right\}$	$\dot{Pb}_7\,(\ddot{\dot{N}} + \ddot{\dot{N}}) + \dot{H}_3$ $\dot{Pb}_3\,\ddot{\dot{N}}$ $\ddot{\dot{N}}$	waren zusammen krystallisirt	7 : 9
3) $\dot{Pb}_7\,(\ddot{\dot{N}} + \ddot{\dot{N}}) + \dot{H}_3$ Pb	$\dot{Pb}_7\,\ddot{\dot{N}}_2 + \dot{H}_3$ Pb	. . .	7 : 8
4) $\dot{Pb}_7\,\ddot{\dot{N}}_2 + \dot{H}_3$ Pb	$\dot{Pb}_7\,(\ddot{\dot{N}} + \ddot{\dot{N}}) + \dot{H}_3$ Pb	. . .	7 : 7.

Man müfste also bei den Formeln 3) und 4) annehmen, dafs jedesmal auf Kosten der Säure in 2) und 3) ein Atom Blei mit einem Atom Sauerstoff verbunden, welches PbO seinerseits entweder mit einem andern Antheil irgend welcher Verbindung ein unlösliches, sehr basisches, weifses Salz gebildet habe, das sich auf dem Blei in Pulverform absetzte (gemengt mit kohlensaurem Blei), oder, wie wir aus der zweiten parallel mit fortschreitenden Zersetzungsreihe wohl schliefsen dürfen, zur Bildung basischer salpetrigsaurer Verbindungen verwendet wurde.

Zweite Zersetzungsreihe.

5) $\left.\begin{matrix}\dot{Pb}_2\,\ddot{\dot{N}} + \dot{H}\\ Pb\end{matrix}\right\}$ $\dot{Pb}_2\,\ddot{\dot{N}} + \dot{H}$ Pb

6) $\left.\begin{matrix}\dot{Pb}_2\,\ddot{\dot{N}} + \dot{H}\\ \dot{Pb}\end{matrix}\right\}$ $\dot{Pb}_3\,\ddot{\dot{N}}$ $\dot{H}$

7) $\left.\begin{matrix}\dot{Pb}_3\,\ddot{\dot{N}}\\ \dot{Pb}\\ \dot{H}\end{matrix}\right\}$ $\dot{Pb}_4\,\ddot{\dot{N}} + \dot{H}$.

Wie weit diese Anschauungsweise über die Bildung unserer Salze von der Wahrheit entfernt liegt, mufs natürlich dem Urtheil des Einzelnen überlassen bleiben. Uebrigens scheint sie zugleich zu erklären, warum ungeachtet der zahlreichsten Prüfungen auf eine Entwickelung von Stickoxyd dasselbe nur in den wenigsten Fällen nachgewiesen werden konnte (wahrscheinlich eben nur dann, so lange das $\dot{Pb}\,\ddot{N}$ das Ende seiner Zersetzung noch nicht erreicht hatte), und warum bei der Darstellung jener Salze überhaupt fast niemals eine Verbindung allein erhalten wurde.

Dürfen die oben angeführten Verbindungen, nämlich: $\dot{Pb}_7\,(\ddot{N} + \ddot{N}) + \dot{H}_3$ und $\dot{Pb}_7\,(\ddot{N} + \ddot{N}) + \dot{H}_3$ als $\dot{Pb}_4\,\ddot{N} + \dot{Pb}_3\,\ddot{N} + \dot{H}_3$ und $\dot{Pb}_3\,\ddot{N} + \dot{Pb}_4\,\ddot{N} + \dot{H}_3$ betrachtet werden, so liegt also in denselben das dem vierfach-basischen salpetrigsauren Salze analoge $\dot{Pb}_4\,\ddot{N}$ + aq. eingeschlossen, dessen Darstellung, sowie die der noch fehlenden Mittelglieder, durch Einwirkung des $\dot{Pb}\,\ddot{N}$ auf Blei nicht bewirkt werden konnte. Viel wahrscheinlicher ist die Gewinnung dieser Salze durch verschiedenartige Zersetzung des Gegebenen, wie denn auch Berzelius angiebt, dafs aus dem zuerst entstehenden Salz ($\dot{Pb}_2\,\ddot{N} + \dot{H}$) sich mittelst Schwefelsäure ein anderes von der Zusammensetzung $\dot{Pb}\,\ddot{N} + \dot{Pb}\,\ddot{N} + \dot{H}_2$ erhalten lasse, welches also dem $\dot{Pb}\,\ddot{N}$ + aq. gleich seyn würde. Chevreul und Péligot lehrten aus dem $\dot{Pb}_4\,\ddot{N} + \dot{H}$ vermittelst Kohlensäure das neutrale salpetrigsaure Bleioxyd gewinnen, von welchem mir eine Analyse nicht bekannt geworden ist. Nach einer kürzlichen Mittheilung von M. Nicklès *) über den Isomorphismus dieses Salzes mit dem $\dot{Pb}\,\ddot{N}$ mufs seine Zusammensetzung $= \dot{Pb}\,\ddot{N} + \dot{H}$ seyn.

---

*) Annuaire de Chim. par Millon et Reiset 1849, pag. 105.

Es sind demnach von den einfachen Verbindungen des Bleioxyds mit salpetriger Säure und Untersalpetersäure bis jetzt als bekannt anzusehen :

Salpetrigsaure Salze	Untersalpetersaure Salze
1) $\dot{Pb}\ \ddot{N} + \dot{H}$	? 1) $\dot{Pb}\ \ddot{N} + \dot{H}$
2) $\dot{Pb}_2\ \ddot{N} + \dot{H}$	2) $\dot{Pb}_2\ \ddot{N} + \dot{H}$
3) $\dot{Pb}_2\ \ddot{N}$	3) $\dot{Pb}_7\ \ddot{N} + \dot{H}_3$
4) $\dot{Pb}_4\ \ddot{N} + \dot{H}$	? 4) $\dot{Pb}_4\ \ddot{N} + \dot{H}_3$

Ueber die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit Salpetersäure;

von *M. C. Marignac.*

(Gelesen vor der Société de Phys. et d'Histoire natur. de Genève).

Verschiedene Chemiker haben sich mit der Untersuchung der salpetersauren Quecksilberoxydulsalze beschäftigt, aber trotzdem ist ihre Beschreibung noch so unvollständig, dafs man nach der Darstellung eines derselben nicht immer mit Bestimmtheit erkennen kann, welche Verbindung man erhalten habe.

Diese Unsicherheit rührt grofsentheils von der geringen Sorgfalt her, welche die meisten Chemiker auf die genaue und vollständige Beschreibung der Krystallform derjenigen Verbindungen, deren Zusammensetzung sie bestimmt haben, verwenden. Diese Beschreibung bietet indessen ein doppeltes Interesse dar, denn sie liefert das sicherste und einfachste Mittel, um schnell die Identität eines Körpers mit einem schon beschriebenen Salze erkennen zu lassen und aufserdem läfst es sich kaum bezweifeln, dafs die Vergleichung der Krystallformen, wenn man eine

sehr grofse Zahl derselben kennt, zu merkwürdigen Gesetzen führen wird.

Die ausgedehntesten Abhandlungen, welche wir über die Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit Salpetersäure besitzen, rühren von Mitscherlich *) und J. Lefort **) her. In der ersten sind drei krystallisirte Salze beschrieben, deren Form jedoch nur als Prismen bezeichnet; die zweite giebt wohl die Grundform für die drei Salze an, aber diese Angabe allein genügt nicht immer, um die Identität der Form nachweisen zu können; aufserdem halte ich eine derselben für irrthümlich.

Diese Unsicherheit über die Krystallform ist nicht die einzige Ursache, welche mich bewog, diese Notiz zu publiciren; in der That, vergleicht man die mit den verschiedenen Salzen angestellten Analysen, so findet man so grofse Abweichungen, dafs es unmöglich erscheint, durch sie die wahren Formeln festzustellen. Begnügen wir uns z. B. mit den Resultaten der beiden oben erwähnten Chemiker, so finden wir, dafs Mitscherlich nur zwei verschieden zusammengesetzte salpetersaure Salze annimmt, welchen er die Formeln :

$$Hg_2\,O,\quad NO_5 + 2\,HO,$$
$$3\,Hg_2\,O,\,2\,NO_5 + 3\,HO$$

zuschreibt; das letzte Salz soll dimorph seyn. Lefort dagegen nimmt die Existenz dreier durch Form und Zusammensetzung verschiedener Salze an, welchen er die wenig wahrscheinlichen Formeln :

$$2\,(Hg_2\,O,\quad NO_5) + \tfrac{1}{2}\,HO$$
$$3\,Hg_2\,O,\,2\,NO_5 + \tfrac{1}{2}\,HO$$
$$2\,Hg_2\,O,\quad NO_5 + 2\,HO$$

giebt.

---

*) Pogg. Annal. Bd. IX, S. 387.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. T. VIII, p. 5.

Diese beiden Chemiker stimmen daher in keinem Puncte überein.

Ich werde nun die verschiedenen Salze, welche ich erhalten konnte, beschreiben und nachdem ich ihre Zusammensetzung nach meinen Analysen festgestellt habe, will ich versuchen, die Uebereinstimmung derselben mit den von Mitscherlich und Lefort beschriebenen Salzen darzuthun.

Das einfachste Mittel, die Reihe der Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit Salpetersäure möglichst vollständig zu erhalten, besteht, wie mir scheint, darin, Salpetersäure, die mit ihrem zwei- oder dreifachen Volum Wasser verdünnt ist, auf einen Ueberschufs von metallischem Quecksilber einwirken zu lassen. Die anfangs lebhafte Einwirkung verlangsamt sich allmählig und wenn man alsdann die noch warme und stark saure Lösung abgiefst, so scheiden sich beim Erkalten ziemlich grofse prismatische Krystalle ab. Zur Untersuchung und Analyse wählt man davon die am besten ausgebildeten und erwärmt die übrigen mit der Mutterlauge und überschüssigem Quecksilber. Nach Verlauf einiger Zeit giefst man wiederum die Flüssigkeit ab, welche beim Erkalten von Neuem Krystalle abscheidet. Man wiederholt diese Operation, bis man sieht, dafs die sich bildenden Krystalle immer dieselben bleiben. Ich habe diese Reihe von Krystallisationen mehrmals wiederholt und dabei niemals mehr als drei verschiedene Krystallformen erhalten; häufig gelangt man indessen von der ersten Form sogleich zur dritten, so dafs die Krystalle der zweiten Art am schwierigsten zu erhalten sind, vielleicht dafs ihre Bildung von dem Concentrationsgrad der Flüssigkeit abhängig ist. Dieselben schienen sich im Allgemeinen am besten in ziemlich concentrirten Lösungen zu bilden.

Zur sicheren Bestimmung der Zusammensetzung dieser Salze ist es nothwendig, das Wasser und die Salpetersäure, oder was dasselbe ist, den Stickstoff direct zu bestimmen. In der That bilden diese beiden Bestandtheile einen nur sehr kleinen Theil

des ganzen Gewichts des Salzes und wenn man einen derselben aus dem Verluste bestimmt, so kann der Fehler der Analyse, welcher sich seiner ganzen Gröfse nach auf dieses Element wirft, einen beträchtlichen Theil vom Gewicht desselben ausmachen und hierdurch einen Irrthum in der Formel verursachen.

Die Bestimmung der Salpetersäure geschieht mit grofser Genauigkeit durch Messung des Stickstoffgases, wie bei den organischen Analysen, nur bedarf man dazu kein Kupferoxyd, sondern blofs metallisches Kupfer im Verbrennungsrohr. Man kann hierbei genau die Dumas'sche Methode befolgen, gewöhnlich habe ich mich aber eines einfacheren Verfahrens bedient, welches die gleichzeitige Bestimmung des Wassers und des Stickstoffs gestattete. Das zu analysirende Salz wurde an das Ende einer Verbrennungsröhre gebracht, diese hierauf mit sehr porösem metallischem Kupfer angefüllt, worauf eine Uförmig gebogene Röhre daran befestigt wurde, welche mit schwefelsäurehaltigem Bimsstein gefüllt war; eine gekrümmte Röhre führte das Gas weiter unter eine graduirte Glocke, die man beliebig erheben oder senken konnte und welche in einen Cylinder mit Quecksilber tauchte; es ist diefs der alte, von Gay-Lussac gebrauchte Apparat. Nach Beendigung des Versuchs läfst man den Apparat vollständig erkalten und bestimmt die Volumzunahme der in der Glocke enthaltenen Luft, so wie die Gewichtszunahme der Uförmigen Röhre; man erhält hierdurch den Stickstoff- und Wassergehalt.

Gegen diese Methode läfst sich Verschiedenes einwenden; ich habe mich indessen überzeugt, dafs bei einiger Sorgfalt man hinreichend genaue Resultate erhält. In der That sind folgende Fehlerquellen vorhanden:

1) Da der Apparat zu Anfang des Versuchs mit Luft gefüllt ist, so mufs ein Theil des Sauerstoffs derselben durch das Kupfer absorbirt werden, sobald man die Röhre zum Glühen erhitzt, wodurch eine Verminderung des Gasvolums bewirkt

wird. Man kann aber leicht in einer etwas engen Röhre, welche nach dem Füllen nur 10—12 CC. Luft enthält, mit soviel salpetersaurem Quecksilberoxydul operiren, dafs man 80—120 CC. Stickstoff erhält. Die in der Röhre enthaltene Luft wird zum Theil beim Erwärmen ausgetrieben, bevor noch das Kupfer sich oxydiren konnte, so dafs der hierdurch entstehende Fehler nicht mehr als 2 CC. betragen kann, also etwa nur 2 pC. vom ganzen Stickstoffgehalt; und da dieser in den Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit Salpetersäure höchstens 5 pC. ausmacht, so kann der Fehler nur etwa 0,1 pC. auf 100 Theile des Salzes betragen, was in der Formel keine Aenderung verursachen kann. Ich glaube aufserdem, dafs die Natur dieser Salze einen unvermeidlichen Umstand bedingt, welcher diesen Fehler mehr als vollständig aufhebt; es ist diefs die Bildung dieser Salze in einer sauren Lösung, wodurch einige Spuren von Säure eingeschlossen bleiben müssen.

2) Zur Volumbestimmung des Stickstoffs mufs man die Verbrennungsröhre erkalten lassen, ohne einen trocknen Gasstrom durchzuleiten, wodurch zu befürchten ist, dafs ein Theil des Wassers in derselben verbleibe. Vorerst hindert Nichts, nachdem man das Volum des Stickstoffs gemessen hat, die Verbrennungsröhre von Neuem zu erhitzen und einen Strom trockner Luft durchzuleiten, welcher das Wasser in die Uförmige Röhre treiben mag. Ich habe diefs in meinen ersten Versuchen gethan, mich aber bald überzeugt, dafs diese Vorsicht unnöthig sey. Erhitzt man in der That salpetersaures Quecksilberoxydul vorsichtig, so verliert es zuerst sein Wasser mit einem Theil der Säure und es hinterbleibt eine gelbe, wasserfreie Verbindung (basisch salpetersaures oder salpetrigsaures Salz?), welche sich erst bei höherer Temperatur zersetzt und hierbei trocknes Stickgas liefert, wodurch der anfangs gebildete Wasserdampf vollständig weggeführt wird. Später zersetzt sich das Quecksilberoxyd und der Quecksilberdampf erfüllt die Röhre vollständig

und trägt somit dazu bei, das in der Röhre enthaltene Gas auszutreiben und in die Uförmige Röhre zu bringen.

3) Man könnte endlich fürchten, dafs die Quecksilberdämpfe bis in den zur Ansammlung des Wassers bestimmten Apparat geführt würden. Es würde diefs in der That der Fall seyn, wenn der Stickstoff und der Wasserdampf gleichzeitig mit dem Quecksilberdampf entbunden würden; wenn man aber Sorge trägt, nur allmählig zu erhitzen, dabei aber gleichzeitig den ganzen Theil der Röhre, welcher das Salz enthält, so kann man mit Leichtigkeit die Zersetzung in drei Perioden abtheilen; in der ersten entweicht Stickstoff mit Wasserdampf, in der zweiten nur trocknes Stickgas, in der dritten endlich destillirt das Quecksilber allein. Da der Dampf nicht durch einen Gasstrom weiter geführt wird, so condensirt er sich sehr gut, in dem kleinen, zwischen dem Stopfen der Verbrennungsröhre und dem metallischen Kupfer befindlichen Raum. Nur in seltenen Fällen habe ich einen geringen Absatz, einem feinen grauen Staub ähnlich, in der kleinen, an der Uförmigen Röhre befindlichen, gebogenen Glasröhre bemerken können, welchen ich, da er nur in dem Theil der Röhre, der von dem Stopfen eingeschlossen war, sich befand, mit dem Bart einer Feder leicht wegnehmen konnte.

Diese äufserst einfache Methode der Analyse scheint mir auch sehr genau. Der wahrscheinlichste Fehler liegt nach meinen Versuchen in einem Ueberschufs der erhaltenen Wassermenge, was von der Schwierigkeit herrührt, jede Spur von Feuchtigkeit in dem Verbrennungsrohr und besonders in dem porösen Kupfer zu vermeiden. Man würde dieses ohne Zweifel vermeiden, wenn man durch die ganz vorbereitete Röhre einen Strom trockner Luft leitete, bevor man die Analyse beginnt, aber hierdurch würde der Apparat complicirter werden. Dieser Fehler kann aufserdem nicht bedeutend seyn.

Die Bestimmung des Stickstoffs und des Wassers sind zur vollständigen Kenntnifs der Zusammensetzung dieser Verbindungen

hinreichend; ich habe indessen auch das Quecksilberoxyd zu bestimmen gesucht. Anfangs versuchte ich die Reduction sowohl durch Zinnchlorür, als durch unterphosphorige Säure, habe aber wechselnde und immer zu geringe Resultate erhalten. Das Verfahren, bei welchem ich stehen blieb, besteht darin, das Salz blos zu erhitzen, bis es vollständig in Quecksilberoxyd verwandelt ist, aus dessen Gewicht sich dasjenige des Quecksilbers oder des Quecksilberoxyduls bestimmen läfst. Nimmt man diese Operation in Tiegeln oder in Schalen vor, so erleidet man immer einen Verlust, weil man kein Mittel besitzt, das Ende der Operation genau zu erkennen; man erhält indessen sehr genaue Resultate, wenn man die Operation in einer Glasröhre vornimmt, deren eines, in eine Spitze ausgezogenes und gebogenes Ende in Wasser taucht, während das andere mit einem Gasometer in Verbindung steht, mittelst dessen man trockne Luft durch die Röhre leiten kann. Während der ganzen Dauer der Erhitzung läfst man einen sehr schwachen Luftstrom durchstreichen, welcher die Wegführung der sauren Dämpfe begünstigt; wenn die Farbenänderung der Substanz die annähernd vollständige Zersetzung derselben anzeigt, so braucht man nur von Zeit zu Zeit den Gasometer zu verschliefsen, um an der in Wasser tauchenden Spitze zu erkennen, ob noch gasförmige Producte entweichen. Man erreicht so leicht die vollständige Zersetzung des Salzes, ohne die hierzu nöthige Temperatur zu übersteigen.

Neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul.

Ich nenne neutrales salpetersaures Salz mit den meisten Chemikern dasjenige, in welchem der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis in dem Verhältnifs von 5 : 1 steht. Lefort nennt dasselbe saures, zweiatomiges salpetersaures Salz (nitrate biatomique acide); es ist wahr, dasselbe besitzt eine saure Reaction, aber wenn man dieser Eigenschaft Rechnung tragen wollte, so müfste man die Nomenclatur fast sämmtlicher Salze ändern.

I. 1,652 Grm. Substanz 0,009 Wasser; Stickstoff bei 14° und 0,731 M 80 CC. = 0,09194 Grm.

II. 1,105 Grm. Substanz 0,906 Quecksilberoxyd.

III. 2,920 „ „ 2,401 „

	berechnet		gefunden	
Hg_2 O	2600	79,39	78,95	79,18
N	175	5,34	5,56	„
O_5	500	15,27	„	„
HO	„	„	0,54	„
	3275	100,00.		

Der Wassergehalt ist zu gering, um ihn für wesentlich zu halten. Das in dem leeren Raum getrocknete Salz ist demnach neutrales wasserfreies salpetersaures Salz. Die in dem krystallisirten Salze enthaltene Wassermenge wurde wiederholt durch Trocknen im leeren Raum bestimmt und dabei 6,97, 6,69, und 6,53 pC., entsprechend 2 Aeq. Wasser, gefunden. Es ist nämlich :

Hg_2 O	2600	74,29
N O_5	675	19,28
2 HO	225	6,43
	3500	100,00.

Es ist diefs genau dieselbe Formel, zu welcher Mitscherlich gelangt war. Sie weicht aber bedeutend von derjenigen Lefort's ab; in der That nimmt dieser in dem krystallisirten Salz 2 (Hg_2 O, N O_5) + $\frac{1}{2}$ HO und in dem über Schwefelsäure getrockneten Salz 2 (Hg_2 O, N O_5) + HO an. Es ist auffallend, dafs, während er für alle anderen Salze die Wasserbestimmung detaillirt anführt, er in diesem Falle nur den beim Trocknen über Schwefelsäure gefundenen Wasserverlust mittheilt, dessen Gewicht wenig von dem von mir erhaltenen abweicht. In seiner Abhandlung findet man keine Angabe, worauf er sich bei der Annahme von Wasser in dem getrockneten Salz stützt.

Es ist noch ein anderer Punct, über welchen wir verschiedener Ansicht sind, nämlich die Krystallform dieses Salzes. Lefort beschreibt dieselbe in der That als stumpfes Rhomboëder. Ich habe schon oben nachgewiesen, dafs die Form der Krystalle für eine Anzahl von Flächen wenig von der eines Rhomboëders abweicht. Da mir indessen bekannt war, dafs die Krystallbestimmung von Lefort durch einen geübten Mineralogen, Herrn Des Cloizeaux, ausgeführt worden war, so würde ich Zweifel über die Identität dieses Salzes und des meinigen behalten haben, wenn ich nicht durch Hrn. Des Cloizeaux selbst erfahren hätte, dafs die ihm übergebenen Krystalle nicht gut ausgebildet und sehr unvollständig waren, so dafs er nur annähernde Messungen und blofs mit einem Theil der Flächen anstellen konnte. Er hatte die Güte, mir seine Originalmessungen mitzutheilen, aus welchen keine wirkliche Verschiedenheit zwischen seinen Krystallen und den meinigen hervorgieng. Ich bin hiernach überzeugt, dafs wir beide dieselbe Verbindung analysirt haben.

⅓ *basisch salpetersaures Quecksilberoxydul.*

Dieses Salz erscheint am häufigsten in der Form abgeplatteter Nadeln, zuweilen indessen in ziemlich guten, aber immer sehr langen und dünnen Prismen. Die Krystalle sind vollkommen farblos, glänzend und durchsichtig; sie verwittern weder an der Luft, noch beim Trocknen über Schwefelsäure. Sie halten sich längere Zeit im Wasserbade bei 100°, ohne ihr Aussehen oder ihr Gewicht zu verändern, mit der Zeit aber werden sie gelb und nehmen an Gewicht ab.

Ihre Form ist ein gerades, rhombisches Prisma von 83° 52′, das durch Abstumpfung der stumpfen Kanten sehr abgeplattet erscheint. Die Krystalle zeigen immer die basische Endfläche und häufig ohne Modificationen. Zuweilen indessen findet man noch einige andere Flächen, die im Allgemeinen wenig

entwickelt sind; am häufigsten kommen die Flächen n auf den spitzen Winkeln der Basis vor. Figur 4 stellt die einfachste und am häufigsten vorkommende Form dar, welche in sämmtlichen Krystallen vorwiegt; Figur 5 und 6 zeigen die Stellung verschiedener, von mir beobachteter Modificationen:

	Berechnete Winkel *)			Beobachtete Winkel	
MM	= 83°	52′	0″	83°	52′
ML	= 138	4	0	138	4
NN	= 121	48	0	121	40
MN	= 161	2	0	160	58
Pn	= 136	27	50	136	22
nn	= 140	51	20	140	52
nn (über])	= 105	59	40	105	47
Mn	= 130	38	50	130	38
Pr	= 120	7	20	„	„
rr	= 153	10	50	153	0
Mr	= 136	50	0	„	„
nr	= 160	34	0	160	30
Ll	= 114	48	10	114	40
ll	= 130	23	40	130	20
ln	= 142	59	50	142	55.

Analyse: Das analysirte Salz war pulverisirt und im leeren Raum getrocknet worden, wobei es nur einige Spuren von hygroscopischer Feuchtigkeit verlor.

I. 2,020 Grm. Substanz 0,027 Wasser; Stickstoff bei 16° und 0,727 M 80 CC. = 0,0908 Grm.

II. 3,004 Grm. Substanz 0,038 Wasser; Stickstoff bei 16° und 0,730 M 112 CC. = 0,1281 Grm.

---

*) M = a : b : ∞ c r = ½ a : 2 b : c
N = a : 2b : ∞ c b = ∞ a : 2 b : c
n = a : 2b : c.

III. 9,313 Grm. Substanz 0,100 Wasser; Stickstoff feucht bei 16° und 0,739 M 345 CC. = 0,3925 Grm.

IV. 8,830 Grm. Substanz 7,563 Quecksilberoxyd.

	berechnet		gefunden		
4 Hg_2 O	10400	82,95	82,48	„	„
3 N	525	4,19	4,49	4,27	4,21
3 O_5	1500	11,96	„	„	„
HO	112,5	0,90	1,33	1,26	1,07
	12537,5	100,00.			

Die gefundenen Resultate stimmen sehr gut mit der angenommenen Formel überein, während man keine andere einfachere Formel aus ihnen ableiten kann. In der Absicht, diese Formel mit Bestimmtheit festzustellen, habe ich in der Analyse Nro. III. eine sehr bedeutende Menge von Substanz angewandt, wodurch ich genöthigt war, den Stickstoff über Wasser aufzufangen.

Die Formel, welche diese Zusammensetzung ausdrückt, ist übrigens weniger complicirt, als sie im ersten Augenblicke erscheint; sie läfst sich schreiben 3 (Hg_2 O, NO_5) + (Hg_2 O + HO) und diese Annahme für die Zusammensetzung giebt ihr gröfsere Wahrscheinlichkeit.

Mitscherlich scheint dieses Salz nicht erhalten zu haben, wenn man nicht etwa annehmen will, dafs es eines der von ihm als isomer und dimorph betrachteten sey, welchen er die Formel: 3 Hg_2 O, 2 NO_5 + 3 HO zuschreibt. Der von ihm gefundene Gehalt an Quecksilberoxydul (82,83 pC.) würde mit dieser Voraussetzung ganz gut übereinstimmen, aber man müfste einen sehr bedeutenden Fehler in der Bestimmung der Salpetersäure annehmen, denn er erhielt im Mittel 14,19 pC., während meine Formel 16,15 verlangt.

Lefort hat offenbar dieses Salz dargestellt; es ist nämlich dasjenige, welches er Nitrate intermédiaire nennt; die von Hrn. Des Cloizeaux angestellten Messungen, welche er mir

mitzutheilen die Güte hatte, weisen die Identität vollkommen nach. Die von Lefort angenommene Formel: $3\,Hg_2\,O,\,2\,NO_5 + \frac{1}{2}\,HO$ weicht von der meinigen bedeutend ab, wenn man aber seine analytischen Resultate zu Rathe zieht, so bemerkt man, dafs dieselben, was das Quecksilber und die Salpetersäure betrifft, besser mit meiner Formel als der seinigen übereinstimmen. Er erhielt in der That im Mittel:

		Berechnet nach meiner Formel	Nach Lefort's
Quecksilber	79,67 pC.	79,76	79,52
Stickstoff	4,05 „	4,19	3,71

Die Wasserbestimmung allein weicht bedeutend ab; denn Lefort erhielt 2,55—2,88 pC., dasselbe wurde aber nicht direct bestimmt.

§ *basisch salpetersaures Quecksilberoxydul.*

Dieses Salz läfst sich am leichtesten darstellen, denn man erhält es immer, wenn man die Lösungen oder Mutterlaugen der vorhergehenden Salze mit überschüssigem Quecksilber einige Stunden lang kochen läfst und in dem Maafse das Wasser ersetzt, als es verdampft. Beim Erkalten scheidet es sich in prismatischen, zuweilen sehr voluminösen Krystallen aus; ich hatte welche von etwa einem Zoll Länge. Dasselbe Salz bildet sich auch, wenn man die Krystalle der vorhergehenden Salze bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit ihrer Mutterlauge und metallischem Quecksilber stehen läfst; allmählig verändern die Krystalle ihre Form und verwandeln sich in grofse, harte und glänzende Krystalle des Salzes, welches uns gegenwärtig beschäftigt.

Dieses Salz ist, wie die vorhergehenden, vollkommen farblos; es verändert sich durchaus nicht, weder im leeren Raum, noch im Wasserbade bei 100°, wenn es nicht etwa sehr lange Zeit darin bleibt.

Seine Krystallform gehört zu dem System des schiefen, unsymmetrischen Prismas und sie zeigt eine grofse Anzahl von Flächen. Es zeigt sich keine constant vorherrschende Form, indem die Entwickelung der verschiedenen Flächen sehr wechselt, so dafs es häufig eines langen Studiums bedarf, um die Identität der bei verschiedenen Bereitungen erhaltenen Krystalle nachzuweisen. Die Figur 8 stellt eine Form dar, welche bei vielen Darstellungen erhalten wurde und bei welcher die vorzugsweise Ausbildung des Prismas immer in derselben Richtung stattfand, was mich zur Wahl dieses Prismas bewog. Die Fig. 7 stellt die meisten der von mir auf einem Krystall vereinigt beobachteten Flächen dar.

In dem Folgenden sind die beobachteten Winkel mit den durch die Rechnung berichtigten zusammengestellt. Ich habe die verschiedenen, gemeinschaftlichen Zonen angehörenden Winkel durch Klammern verbunden; die Lage der Flächen correspondirt der Figur 7.

	Winkel berechnet *)			beobachtet				Winkel berechnet			beobachtet	
LM	146°	26′	50″	146°	28′		Pn	132°	13′	0″	132°	14′
LT	103	29	10	103	25		PN	97	16	0	97	18
LR	68	28	40	68	34		Pν	56	53	10	56	56
LN	44	11	40	44	16		Pr	128	36	0	128	40
MN	77	44	50	77	48		PR	104	48	40	104	48
Pl	135	56	40	135	57		Lm	134	15	0	134	3
PL	98	28	0	98	30		Lt	103	15	30	103	18
Pλ	126	20	40	126	24		Ln	63	14	20	63	22

*) M = a : b : ∞ c L = ∞ a : b : ∞ c
N = a : — b : ∞ c R = ½ a : — b : ∞ c
T = a : ∞ b : ∞ c.

Die durch die kleinen Buchstaben l, m, t etc. bezeichneten Flächen liegen an dem Durchschnitt der Basis P mit den entsprechenden Prismenflächen L, M, T; die sie begleitende Zahl bezeichnet die Länge der jeder dieser Flächen entsprechenden vertikalen Axe; die griechischen Buchstaben beziehen sich auf die Flächen, welche die vertikale Axe in ihrer unteren Verlängerung schneiden.

	Winkel berechnet			beobachtet		
Pm	134°	1′	20″	133°	52′	
PM	107	51	30	107	49	
$P\mu$	72	8	30	71	56	
$P\mu\frac{1}{2}$	45	58	40	45	58	
Pt	146	59	10	147	3	
Pt^2	133	52	10	134	(etwa)	
Pt^3	127	33	0	127	(etwa)	
PT	110	58	30	111	2	
$P\tau^2$	79	0	0	79	(etwa)	
$P\tau$	52	19	30	52	26	
$P\tau\frac{1}{2}$	27	24	50	27	22	
$N\lambda$	132	22	30	132	12	
$N\tau$	108	29	40	108	34	
$N\mu\frac{1}{2}$	73	53	10	74	30	
Nt	112	11	20	112	9	
Nl	64	46	10	64	52	
$N\tau\frac{1}{2}$	96	43	50	96	46	
$N\tau^2$	117	43	10	117	22	
$N\mu$	73	9	0	73	0	
Mt	128	19	20	128	19	
$M\lambda$	62	36	10	62	44	
$M\tau$	109	52	0	„		„
Ml	140	45	50	141	0	

	Winkel berechnet			beobachtet		
$L\tau^2$	99°	18′	0″	99°	35′	
$L\mu$	137	59	50	138	0	
$L\tau$	93	36	30	93	35	
$L\nu$	45	24	50	„		„
$L\mu\frac{1}{2}$	119	33	0	„		„
$L\tau\frac{1}{2}$	87	36	30	87	34	
$T\nu$	101	23	0	101	22	
Tm	135	56	30	136	2	
Tl	112	35	20	112	35	
$T\mu$	120	48	40	121	3	
Tr	144	14	40	145	7	
Tn	126	1	0	125	55	
$T\lambda$	93	44	20	93	38	
$M\tau\frac{1}{2}$	91	58	30	91	52	
Mn	91	4	0	91	0	
$R\tau^2$	135	44	40	136	0	
$R\lambda$	118	44	40	118	45	
$R\tau\frac{1}{2}$	97	34	40	97	38	
Rm	106	0	50	106	0	
$n\tau\frac{1}{2}$	64	50	30	64	45	
$\tau\frac{1}{2}\nu$	132	44	50	„		„
$\tau\frac{1}{2}\lambda$	53	14	0	53	17	
$\tau\frac{1}{2}\mu$	125	22	30	125	35	
$\tau\frac{1}{2}\lambda$	54	52	20	55	30	
$m\lambda$	85	48	30	86	7	
$m\tau^2$	111	11	0	111	28	

Analyse. Sie wurde, wie bei dem vorhergehenden Salz, mit dem gepulverten und im leeren Raum getrockneten Salz, wobei keine merkliche Gewichtsverminderung eintrat, ausgeführt.

I. 2,408 Grm. Substanz 0,042 Wasser; Stickstoff bei 15° und 0,730 M 73 CC. = 0,0838 Grm.

II. 3,635 Grm. Substanz 0,062 Wasser; Stickstoff bei 16° und 0,730 M 110 CC. = 0,1259 Grm.

III. Stickstoffbestimmung nach der Dumas's chen Methode. 4,807 Grm. Substanz; feuchter Stickstoff bei 13° und 0,746 M 141 CC. = 0,1635 Grm.

IV. 6,490 Grm. Substanz 5,739 Quecksilberoxyd.

	berechnet		gefunden		
5 Hg_2 O	13000	85,24	85,15	„	„
3 N	525	3,44	3,48	3,46	3,42
3 O_5	1500	9,84	„	„	„
2 HO	225	1,48	1,74	1,71	„
	15250	100,00.			

Die Uebereinstimmung der Analyse mit der Berechnung, besonders was die mehrmals wiederholte Stickstoffbestimmung betrifft, läfst über diese Formel keinen Zweifel zu, und wie man sieht, steht diese mit der vorhergehenden in naher Beziehung; man kann sie nämlich schreiben :

$$3\ (Hg_2\ O, NO_5) + 2\ (Hg_2\ O, HO).$$

Dieses Salz enthält demnach nur 1 Aeq. Quecksilberoxydulhydrat mehr, als das vorhergehende.

Dieses Salz entsteht so leicht, dafs es mir unmöglich scheint, dasselbe sey nicht das von Mitscherlich erhaltene und analisirte Salz; indessen besteht zwischen seiner Analyse und der meinigen ein mir unerklärlicher Unterschied.

Auch Lefort hat dieses Salz erhalten, welches er zweiatomiges, neutrales salpetersaures Salz nennt (nitrate biatomique neutre) und dem er eine von der meinigen ganz verschiedene Formel giebt, nämlich : 2 Hg_2 O, NO_5 + 2 HO. Indessen findet man, dafs auch bei diesem Salz die Bestimmungen des Stickstoffs und des Quecksilbers besser mit der von mir vorgeschlagenen Formel, als mit seiner übereinstimmen. Er fand nämlich im Mittel :

Quecksilber 81,91 pC. Beide Formeln verlangen 81,97 pC.
Stickstoff 3,30 „ Meine Formel verlangt 3,44, seine 2,87 pC.

Was den Wassergehalt betrifft, so geben seine Analysen einen beträchtlichen Ueberschufs, da aber dieser nicht direct bestimmt wurde und weil die einer grofsen Genauigkeit fähige Bestimmung des Stickstoffs sehr gut mit der aus meinen Analysen

hergeleiteten Formel übereinstimmt, so glaube ich dieselbe mit Sicherheit annehmen zu können.

Zweibasisches salpetersaures Quecksilberoxydul.

Die drei vorhergehenden Salze, welche eine regelmäfsige Reihe bilden, machten die Existenz eines zweibasisch salpetersauren Quecksilberoxyduls ($Hg_2 O, \dot{N} O_5$) + ($Hg_2 O, HO$) wahrscheinlich, welches dieselbe vervollständigen würde. Es war mir unmöglich, dieses Salz, selbst durch ein mehrtägiges Kochen mit überschüssigem Quecksilber, darzustellen. Da ich glaubte, dafs vielleicht die Unlöslichkeit desselben seine Bildung verhindere, so mufste ich es unter den durch Zersetzung der löslichen Salze mit überschüssigem Wasser entstehenden Producten suchen und es scheint in der That darin vorzukommen.

Das neutrale salpetersaure Salz löst sich in Wasser mit Hülfe einer gelinden Wärme leicht auf; setzt man ein wenig Wasser hinzu, doch so, dafs die Flüssigkeit sich nicht trübt, so bildet sich allmählig ein farbloser krystallinischer Niederschlag, welcher das $\frac{1}{3}$ basisch salpetersaure Salz zu seyn schien. Giefst man dagegen sogleich eine gröfsere Menge Wasser hinzu, so trübt sich die Lösung und scheidet einen leichten, rein schwefelgelben Niederschlag ab, der von kaltem Wasser durchaus nicht verändert zu werden scheint. Erst durch äufserst lange fortgesetztes Waschen ändert er seine Farbe, welche in grau übergeht, was eine weiter gehende Zersetzung und Abscheidung von Quecksilber anzeigt.

Ich habe dieses Salz dargestellt, dasselbe mehrmals durch Absitzen gewaschen, darauf auf dem Filter gesammelt, worauf es während 2 oder 3 Stunden ausgewaschen wurde; endlich trocknete ich es bei einer Temperatur von 40—50°. Es hatte seine reingelbe Farbe beibehalten und wurde der Analyse unterworfen.

I. 3,200 Grm. Substanz 0,066 Wasser; Stickstoff bei 17° und 0,733 M 85 CC. = 0,0970 Grm.

II. 4,434 Grm. Substanz 3,995 Quecksilberoxyd.

	berechnet		gefunden
2 Hg_2 O	5200	86,85	86,76
N	175	2,92	3,03
O_5	500	8,35	„
HO	112,5	1,88	2,06
	5987,5	100,00.	

Es ergiebt sich hieraus, dafs die erste Einwirkung des Wassers dahin geht, einen Theil der Säure aus dem salpetersauren Quecksilberoxydul wegzunehmen und es in ein zweibasisches Salz zu verwandeln, auf welches das kalte Wasser eine nur äufserst langsam zersetzende Wirkung ausübt. Nicht so verhält es sich mit warmem Wasser, denn kocht man das gelbe Salz mit Wasser, so wird es sogleich schwarz.

Mitscherlich und Lefort haben dieses basische Salz nicht analysirt, weil die Abwesenheit von Krystallisation und die fortwährende Zersetzung, welche es durch Wasser erleidet, die Ansicht einer bestimmten Verbindung nicht zuzulassen schienen. Es ist diefs vollkommen wahr, wenn man versucht, das Salz mit warmem Wasser auszuwaschen, in der Kälte hält es sich aber lange genug, um es als bestimmte Verbindung betrachten zu können.

Uebrigens bestätigt meine Analyse nur die Zusammensetzung, welche diesem gelben Salz von R. Kane *) zugeschrieben wurde; die Analysen dieses Chemikers liefsen indessen etwas zu wünschen übrig, weil er sich blofs mit der Bestimmung des Quecksilbers begnügt hatte.

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. LXXII, p. 254.

Beiträge zur Geschichte der Quecksilbersalze;

von *C. Gerhardt.*

Die Geschichte der Verbindungen des Quecksilberoxyduls mit Salpetersäure zeigt, trotz der gut ausgebildeten Form dieser Salze, eine gewisse Unordnung. Es rührt diefs daher, weil die schon an und für sich schwierige Bestimmung des Quecksilbers, besonders in den salpetersauren Salzen, durch die Gegenwart von Wasser in diesen Salzen noch erschwert wird. Die Chemiker, welche sich mit der Analyse dieser Salze beschäftigten, haben das Wasser nur aus dem Verlust bestimmt, und da der Wassergehalt in diesen basischen Salzen nur einen sehr geringen Theil von dem ganzen Gewicht ausmacht, so ist es klar, dafs alle Fehler der Analyse auf diesen Einflufs haben müssen. Die letzte Untersuchung von Lefort *) hat, wie mir scheint, diese Schwierigkeiten nicht weggeräumt, und selbst zu zusammengesetzteren Formeln, als die früheren, geführt.

Es existiren drei durch ihre Form leicht von einander zu unterscheidende salpetersaure Quecksilberoxydulsalze, wovon eines neutral, die beiden anderen basisch sind; hierzu mufs man noch ein basisches Quecksilberoxydoxydulsalz fügen, das in der letzten Zeit für salpetrigsaures Quecksilberoxydul gehalten wurde.

Neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul. Löst man Quecksilber in der Wärme in einem Ueberschufs von verdünnter Salpetersäure auf, so scheidet sich dieses Salz immer beim Erkalten oder Abdampfen in Form rhombischer Tafeln aus, die sich von einem schiefen Prisma mit rhombischer Basis ableiten lassen. Häufig besteht der erste Krystallabsatz aus geraden Prismen eines basischen Salzes, welches wir sogleich beschreiben werden; läfst man diese Krystalle aber in der sauren Mutter-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. T. VIII, p. 5.

lauge liegen, so verwandeln sie sich, indem sie ihre Form ändern, in rhombische Tafeln des neutralen Salzes.

Zuweilen sind diese Tafeln in der Weise verändert, dafs die senkrechten Kanten sich durch breite Flächen abgestumpft finden, wodurch sechsseitige Prismen entstehen. Ich habe diese Form aus einer Mutterlauge erhalten, welche lange Zeit nicht krystallisiren wollte und die eine gewisse Menge salpetersaures Quecksilberoxyd enthielt: die Krystalle waren gefurcht, sehr schmelzbar und brachen leicht parallel der Basis ab.

(Die von Gerhardt angeführten Krystallbestimmungen zeigen die Identität dieses Salzes mit dem im Vorhergehenden von Marignac beschriebenen).

Beide Formen gaben mir merklich dieselbe Menge von Quecksilber, welche Mitscherlich erhielt, nämlich:

Die rhombischen Tafeln . . .	71,3	pC. Quecksilber.
Die sechsseitigen Prismen . .	70,8	„ „
Mitscherlich hatte gefunden	70,9	„ „
Die Formel verlangt	71,4	„ „

Die Bestimmungen von Lefort haben 1 bis 2 pC. Quecksilber weniger gegeben; sie sind indessen offenbar zu gering ausgefallen und die Formel dieses Salzes ist, wie schon Mitscherlich angegeben hat: NO_5, Hg_2 O + 2 HO.

*Ein und ein halb basisch salpetersaures Quecksilberoxydul**). Ich habe soeben erwähnt, dafs die Lösung von Quecksilber in Salpetersäure häufig statt der rhombischen Tafeln des neutralen Salzes gerade rechtwinklige Prismen absetzt, welche in der sauren Mutterlauge ihre Form ändern und in neutrales Salz übergehen.

---

*) Dieses Salz ist, wie man sieht, mit dem von Marignac $\frac{1}{3}$ basisch salpetersaures Quecksilberoxydul genannten Salz identisch. Marignac's Formel verlangt 79,8 pC. Quecksilber und 0,9 pC. Wasser.

[Die Krystallbestimmungen Gerhardt's zeigen die Identität dieses Salzes mit dem von Marignac als ⅓ basisch beschriebenen Salz. Gerhardt beobachtete die Winkel (Fig. 5) :

LM = 138° 30′ (138° 4′ Marignac)
lP = 156° (155° 20′ „). d. R.]

I.	2,185	Grm. gaben	1,864	Quecksilberoxyd.
II.	1,7535	„ „	1,7975	Quecksilberoxyd *).
III.	2,026	„ „	1,734	„
IV.	1,6765 **)	„ „	1,691	„
V.	5,517	„ „	4,725	„
I.	1,974	„ „	0,038	Wasser.
II.	2,000	„ „	0,039	„

Das Quecksilber wurde auf die Weise bestimmt, dafs das Salz im Metallbade einige Grade über 300° erhitzt wurde, bis keine Gewichtsveränderung mehr eintrat; zur Wasserbestimmung liefs man die Dämpfe über metallisches Kupfer streichen, wobei man nicht so stark erhitzte, dafs Quecksilber sich verflüchtigen konnte und fing das Wasser wie bei der organischen Analyse auf. Die Versuche gaben :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Quecksilber	79,0	79,1	79,2	79,2	79,2
Wasser	1,9	1,9	„	„	„

Trotz der vollständigen Uebereinstimmung der 5 Quecksilberbestimmungen und obgleich dieselben mit den von Mitscherlich erhaltenen Zahlen übereinstimmen (78,9—79,6), ist der gefundene Quecksilbergehalt um 1 bis 1,5 pC. zu gering, wovon ich mich durch directe Aufsammlung des metallischen Quecksilbers überzeugt habe. Nach dieser Methode erhält man dieselbe Quecksilbermenge; aber der Gasstrom, durch welchen man den Apparat reinigt, reifst eine gewisse Menge davon

*) Soll wahrscheinlich 1,4975 heifsen.
**) „ „ 1,9765 „

mit, welche man durch Anbringen eines Flittergoldblättchens an die Mündung des Apparates sichtbar machen kann. Dieses amalgamirt sich nämlich deutlich.

Die Formel, welche Mitscherlich diesem basischen Salze giebt, verlangt zuviel Wasser (3,5 pC.); die von mir gefundene Wassermenge ist eher ein wenig zu grofs, in Folge einer geringen Menge Quecksilberdampf, welche in den Condensationsapparat beim leichten Durchsaugen zu Ende der Operation übergeführt wird.

Hiernach ist die wahre Formel dieses basischen Salzes:

$$2\,NO_5,\ 3\,Hg_2\,O + HO.$$

Dieselbe verlangt: 80,9 pC. Quecksilber
1,3 „ Wasser
Zusammen 82,2 pC.

Lefort hat, indem er gleichzeitig das Wasser und das Quecksilber aufsammelte, 82,5 bis 82,6 pC. erhalten, ein Resultat, welches vollkommen mit meiner Formel übereinstimmt.

Nach Mitscherlich wäre das 1½ basisch salpetersaure Quecksilberoxydul dimorph. Ich habe es immer in der angegebenen Form erhalten, und ich glaube, dafs Mitscherlich es mit dem zweibasich salpetersauren Quecksilberoxydul verwechselt hat, welches er nicht im krystallisirten Zustande kannte und dessen Quecksilbergehalt (83,5 pC.) nicht bedeutend von dem des vorhergehenden Salzes abweicht. In der That erhält man nach Mitscherlich diese Modification, wenn man das neutrale Salz mit Quecksilberoxydul und schwach durch Salpetersäure angesäuertem Wasser erwärmt. Es ist nun gerade dieses Verfahren, durch welches man das zweibasich salpetersaure Quecksilberoxydul erhält.

Zweibasisch salpetersaures Quecksilberoxydul. Behandelt man eines der vorhergehenden Salze mit kaltem Wasser, so erhält man ein weifses oder hellgelbes Pulver von zweibasisch salpetersaurem Quecksilberoxydul; dasselbe Salz erhält man

krystallisirt, wenn man das neutrale Salz in wenig Wasser vertheilt und die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt; nach dem Filtriren scheiden sich beim Erkalten schöne glänzende Prismen von zweibasisch salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, welche gewöhnlich ein wenig gelblich gefärbt sind. Die Krystalle stellen schiefe Prismen mit schiefwinkliger Basis dar. Die Basis ist gegen zwei ungleiche Flächen symmetrisch geneigt. [Die Krystallmessung, welche Gerhardt anführt, zeigt die Identität dieses Salzes mit dem von Marignac als § basisch erkanntem Salz; so findet z. B. eine Uebereinstimmung in folgenden Winkeln statt: LM 146—147° (146° 28′ Marignac)
MN 78—79° (77° 48′ „). d. R.]

I. 1,811 Grm. gaben, nach der Methode von Millon, 1,485 Quecksilber.

II. 2,355 Grm. gaben 1,929 Quecksilber.

III. 2,190 Grm. einer dritten Bereitung gaben im Metallbade bei 300° 1,940 Quecksilberoxyd.

I. 1,893 Grm. gaben 0,042 Wasser.

II. 1,910 „ „ 0,047 Wasser *).

III. 3,479 Grm. einer neuen Bereitung gaben 0,070 Wasser.

In 100 Theilen hiernach:

	I.	II.	III.
Quecksilber	82,0	81,9	82,2
Wasser	2,2	2,1	2,0.

Ich habe hier dieselbe Bemerkung, wie bei dem vorhergehenden Salz zu machen; das Quecksilber ist um 1 bis 1,5 pC. zu gering ausgefallen. Es ist diefs dasselbe, wie bei den Bestimmungen von Lefort (81,6—82,0 pC. Quecksilber). Die Summe des von Lefort erhaltenen Quecksilbers und Wassers (85,6—85,4 pC.) stimmt vollkommen mit der von mir vorzu-

*) Diefs gäbe 2,4 pC. Wasser; es soll vielleicht 0,041 heifsen.

schlagenden Formel *) : NO_5, 2 Hg_2 O + HO überein. Diese Formel verlangt :

Quecksilber	83,5	Summe 85,4 pC.
Wasser	1,9	

Kane hat aufserdem in dem nicht krystallisirten niedergeschlagenen Salz 83,1 und 83,3 pC. Quecksilber gefunden, indem er dasselbe als Schwefelquecksilber wog.

Man kann demnach über die Richtigkeit vorstehender Formel nicht im Zweifel seyn.

Basisch salpetersaures Quecksilberoxyd-oxydul. Verdampft man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, so sieht man die Wand der Abdampfschale, da, wo die Hitze etwas stark ist, sich mit einem hellgelben Salz bedecken. Das hierdurch erhaltene Product ist mit einem von Brooks analysirten Salz identisch, welches dieser Chemiker für ein basisch salpetersaures Quecksilberoxyd-oxydul erkannt hat, nämlich als : NO_5, Hg_2 O + 2 Hg O.

Schmilzt man das neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul, so erhält man unter Entwickelung von Stickoxydgas dasselbe gelbe Salz; Mitscherlich, und nach ihm Lefort, haben es für ein salpetrigsaures Quecksilberoxydul gehalten, es ist aber leicht, sich von dem Irrthum dieser Chemiker zu überzeugen. In der That entwickelt jenes salpetrigsaure Quecksilberoxydul mit concentrirter Schwefelsäure nur Salpetersäure und bei der Behandlung mit Salzsäure erhält man unlösliches Quecksilberchlorür, während zugleich Quecksilberchlorid in Lösung bleibt. Lefort hat in seinem sogenannten salpetrigsauren Salz 81,5 bis 81,7 pC. Quecksilber gefunden. Da nun alle Quecksilberbestimmungen um 1,5 bis 2 pC. zu gering sind und die Formel

*) Marignac hat für dieses Salz die Formel : 5 Hg_2 O, 3 NO_5 + 2 HO aufgestellt, welche 82,0 pC. Quecksilber und 1,5 pC. Wasser verlangt.

des basisch salpetersauren Quecksilberoxydul-oxyds 83,6 pC. Quecksilber verlangt, so scheint es mir evident, dafs Lefort seine Bestimmungen mit diesem Salz angestellt hat.

Man hat noch eine andere Bildungsweise von salpetrigsaurem Quecksilberoxydul angegeben; nämlich durch Untersalpetersäure und Quecksilber. Baudrimont führt in seinem Traité de chimie an, dafs Untersalpetersäure sich wie ein einfacher Körper gegen Quecksilber verhalte und sich direct mit demselben unter Bildung von salpetrigsaurem Salz vereinige. Diese Thatsache scheint mit den zahlreichen Substitutionen von NO_4 für H, welchen man in der organischen Chemie begegnet, übereinzustimmen. Ich habe indessen den Versuch mehrmals mit der gröfsten Sorgfalt wiederholt, wobei ich das Quecksilber durch eine Mischung von Eis und Kochsalz abkühlte, um eine allzuheftige Einwirkung zu vermeiden, habe aber niemals eine Bildung von salpetrigsaurem Salz bemerken können. Es bildet sich in der That nur vollkommen weifses, salpetersaures Quecksilberoxydul unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickoxydgas. Es ist: $2\,NO_4 + Hg_2 = NO_5, Hg_2\,O + NO_2$.

Nach dem Vorhergehenden sieht man, dafs das salpetrigsaure Quecksilbersalz noch nicht dargestellt wurde.

Salpetersaures und phosphorsaures Quecksilberoxydul. Nach einer Angabe von Trommsdorff, welcher die Verbindungen von Phosphorsäure mit den Quecksilberoxyden analysirt hat, würde eine sonderbare Anomalie in der Zusammensetzung dieser Salze bestehen; sie wären zweibasisch und wasserfrei.

Es ist diefs ein Irrthum, welcher daher rührt, dafs Trommsdorff für phosphorsaures Salz etwas gehalten hat, was in der Wirklichkeit ein Doppelsalz von salpetersaurem und phosphorsaurem Salz war.

Man erhält in der That verschiedene Verbindungen, je nachdem man das salpetersaure Quecksilbersalz in phosphorsaures Natron, oder das phosphorsaure Salz in das salpetersaure

Salz gieſst, wobei die Flüssigkeit, in welche man gieſst, immer im Ueberschuſs gehalten wird.

Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht genug darauf aufmerksam machen, daſs es nothwendig ist, bei der Bereitung von Niederschlägen die Regel zu befolgen: die Flüssigkeit, in welche man gieſst, stets im Ueberschuſs zu erhalten. Ich bin überzeugt, daſs die groſse Zahl von Irrthümern, welche man noch in der Zusammensetzung der unlöslichen Salze antrifft, von der Vernachlässigung dieser Regel herrührt. Sie kann ohne Zweifel bei der Darstellung gewisser Salze, z. B. vieler Silbersalze, vernachlässigt werden, aber sie ist unumgänglich nothwendig in der gröſseren Zahl der Fälle und besonders bei der Bereitung der basischen Salze.

Gieſst man phosphorsaures Natron in überschüssiges salpetersaures Quecksilberoxydul, das man in Salpetersäure gelöst hat, so verschwindet anfangs der Niederschlag, bleibt aber zuletzt beständig. Er ist weiſs oder schwach gelblich, krystallinisch und setzt sich rasch ab. Unter dem Mikroscop findet man ihn der ganzen Masse nach aus prismatischen Blättchen zusammengesetzt. Er läſst sich mit kaltem Wasser auswaschen. Das trockne Salz giebt beim Erhitzen in einer Röhre ein Sublimat von Quecksilberoxyd und entwickelt rothe Dämpfe.

I. 1,000 Grm. dieses Salzes gaben beim Glühen mit kohlensaurem Natron ohne Gasstrom 0,817 Quecksilber.

II. 1,000 Grm. gaben 0,135 pyrophosphorsaure Magnesia.

III. 1,000 Grm. gaben, mit metallischem Kupfer geglüht, 0,022 Wasser.

IV. 1,000 Grm. gaben 13 CC. Stickstoff bei 10° und 765 MM.

Hieraus ergiebt sich die Formel:

$$NO_5, Hg_2O + PO_5, 3\,Hg_2O + 2\,aq.,$$

welche in 100 Theilen verlangt:

	berechnet	gefunden
Quecksilber	81,9	81,7
Wasser	2,0	2,2
Phosphorsäure	8,0	8,6
Stickstoff	1,4.	1,5.

Wenn man sich erinnert, dafs Trommsdorff in seinem Salze 79,5 pC. Quecksilber gefunden hatte, so kann man nicht daran zweifeln, dafs er es mit diesem Doppelsalz zu thun hatte.

Verfährt man dagegen umgekehrt und gieſst das salpetersaure Salz in überschüssiges phosphorsaures Natron, so hat der Niederschlag kein krystallinisches Aussehen und besitzt genau die Zusammensetzung des dreibasisch phosphorsauren Quecksilberoxyduls.

1,000 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,870 Quecksilber oder 87,0 pC. Nun verlangt die Rechnung 87,6 pC. Quecksilber.

Beim schwachen Glühen in einer Röhre entwickelt das Salz metallisches Quecksilber und hinterläſst einen Rückstand von dreibasisch phosphorsaurem Quecksilberoxyd, der in der Wärme gelb, nach dem Erkalten aber vollständig weifs ist.

Ich habe dieses phosphorsaure Quecksilberoxyd auch durch Eingieſsen von salpetersaurem Quecksilberoxyd in überschüssiges phosphorsaures Natron erhalten.

0,900 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,672 Quecksilber oder 74,7 pC.

Die Rechnung verlangt für dreibasisch phosphorsaures Quecksilberoxyd 75,6 pC. Gieſst man endlich phosphorsaures Natron in überschüssiges salpetersaures Quecksilberoxyd, so entsteht ein Doppelsalz von salpetersaurem und phosphorsaurem Quecksilberoxyd, welches wahrscheinlich das von Trommsdorff für wasserfreies zweibasisch phosphorsaures Quecksilberoxyd gehaltene Salz ist. Dieser Chemiker fand in der That darin 75,2 pC. Quecksilberoxyd, eine Menge, welche mit einem, dem ange-

führten Quecksilberoxydulsalze analog zusammengesetzten Doppelsalze übereinstimmt.

Hr. Gerhardt fügte vorstehenden Beobachtungen eine Notiz über eine ähnliche Doppelverbindung von phosphorsaurem und salpetersaurem Bleioxyd bei, welche wir gleichfalls mittheilen.

Phosphor-salpetersaures Bleioxyd. Die doppelte Zersetzung des salpetersauren Bleioxyds und des phosphorsauren Natrons bringt, je nachdem man das erste in das zweite oder das zweite in das erste gießt, verschiedene Producte hervor.

Gießt man das salpetersaure Salz in überschüssiges phosphorsaures Natron, so entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag von dreibasisch phosphorsaurem Bleioxyd. Gießt man dagegen umgekehrt das phosphorsaure Salz in salpetersaures Natron, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich schnell absetzt und ein Doppelsalz von salpetersaurem und phosphorsaurem Bleioxyd darstellt, dessen Zusammensetzung der des vorstehenden Quecksilberdoppelsalzes ähnlich ist.

Dieses Doppelsalz entsteht sehr leicht und es ist selbst bei der umgekehrten Fällung ein seltener Fall, daß das phosphorsaure Bleioxyd vollkommen frei von ihm ist. Es ist daher, um letzteres davon zu befreien, unumgänglich nothwendig, es mit kochendem Wasser auszuwaschen, durch welches das salpeterphosphorsaure Bleioxyd zersetzt wird.

Dieses Doppelsalz setzt sich so schnell ab, daß man es durch Abgießen auswaschen kann. Es ist in kaltem Wasser vollständig unlöslich; kochendes Wasser verwandelt es in neutrales salpetersaures Bleioxyd, welches sich löst und in dreibasisch phosphorsaures Bleioxyd.

Man kann dieses Doppelsalz selbst aus Salpetersäure krystallisiren lassen, wenn man es damit kocht bis es sich löst, wobei man concentrirte Säure in kleiner Menge anwenden muß; beim Abkühlen scheidet sich das Doppelsalz in kleinen sechs-

seitigen Tafeln ab, welche von einem schiefen Prisma mit rhombischer Basis ableitbar sind. Bei der Behandlung von salpeterphorphorsaurem Bleioxyd mit Salpetersäure löst sich nicht Alles auf, sondern stets bleibt eine gewisse Menge einer Substanz ungelöst zurück, welche nichts anderes als salpetersaures Bleioxyd ist; in der That erkennt man mit Hülfe einer Loupe leicht, dafs es aus regulären Octaëdern besteht.

Bei der Analyse dieser unlöslichen Substanz gaben 1,835 Grm. beim Glühen 67,3 pC. reines Bleioxyd. Die Formel des neutralen salpetersauren Bleioxyds verlangt 67,5 pC.

Beim Glühen entwickelt das salpeter-phosphorsaure Bleioxyd Wasser und rothe Dämpfe, indem es sich in ein neues basisch phosphorsaures Bleioxyd verwandelt. Bei dieser Zersetzung verändern die Krystalle ihre Form nicht. Der Rückstand ist in der Wärme blafsgelb, wird aber beim Erkalten vollkommen weifs.

Es folgen nun die Analysen dieser Salze. Das durch Fällung erhaltene und das durch Krystallisation aus Salpetersäure dargestellte Doppelsalz besitzen dieselbe Zusammensetzung. Bei 100° verliert es nicht an Gewicht.

I. 1,325 Grm. gefälltes und bei 100° getrocknetes Salz hinterliefsen beim Glühen 1,1545 basisch phosphorsaures Bleioxyd.

1,495 Grm. desselben Salzes gaben, mit Kupfer geglüht, 0,050 Wasser.

II. 1,426 Grm. desselben Salzes gaben beim Glühen 1,244 basisch phosphorsaures Bleioxyd.

III. 1,988 Grm. gefälltes Salz einer anderen Bereitung gaben 1,744 basisch phosphorsaures Bleioxyd.

1,051 Grm. desselben Salzes gaben 0,035 Wasser.

IV. 1,717 Grm. aus Salpetersäure krystallisirtes Doppelsalz hinterliefsen beim Glühen 1,504 basisch phosphorsaures Bleioxyd.

1,501 Grm. dieses Rückstandes wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen, worauf Alkohol zugesetzt und stehen gelassen wurde; man erhielt 1,745 schwefelsaures Bleioxyd. Die filtrirte Flüssigkeit, mit Ammoniak und schwefelsaurer Magnesia versetzt, gab 0,346 pyrophosphorsaure Magnesia.

Vorstehende Analysen geben folgende Zusammensetzung :

a) Basisch phosphorsaures Bleioxyd (Analyse IV.) :

	berechnet		gefunden
P	32	6,2	6,4
4 Pb	416	80,0	79,8
9 O	72	13,8	13,8
	520	100,0	100,0.

Die Formel dieses Salzes ist hiernach : PO_5 4 PbO; es ist diefs demnach ein bis jetzt unbekanntes basisch phosphorsaures Bleioxyd.

b) Phosphor-salpetersaures Bleioxyd :

	berechnet		gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
P	32	5,40	5,40	5,41	5,44	5,43
N	14	2,36	2,46	„	2,33	„
Pb_4	416	70,27	69,76	69,92	70,20	70,16
H_2	2	0,34	0,37	„	0,36	„
O_{16}	128	21,63	22,01	„	21,67	„
	592	100,00	100,00		100,00.	

Das Salz besitzt daher die Formel :

$$PO_5, 3\,PbO + NO_5, PbO + 2\,aq.$$

Diese Zusammensetzung findet eine Bestätigung in der Zersetzung desselben durch kochendes Wasser, wobei, wie angeführt, neutrales salpetersaures und dreibasisch phosphorsaures Bleioxyd erhalten werden.

Mit pyrophosphorsaurem Natron kann man kein ähnliches Doppelsalz darstellen, wie man auch immer operiren mag. Das

salpetersaure Bleioxyd kann demnach dazu dienen, pyrophosphorsaures Natron von gewöhnlich phosphorsaurem Natron zu unterscheiden.

Die Widersprüche, welche sich in den Angaben von Berzelius und Heintz *) hinsichtlich der Zusammensetzung der Niederschläge von salpetersaurem Bleioxyd mit phosphorsaurem Natron zeigen, finden sich nun vollständig erklärt. Man begreift, dafs Heintz, indem er nicht die angegebenen Vorsichtsmafsregeln befolgte und in der Wärme fällte, nur Gemenge von wechselnder Zusammensetzung erhalten konnte.

Nachtrag zu der Abhandlung über die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Vegetabilien, als die Quellen von künstlichen Alkaloïden;

von Dr. *John Stenhouse.*

Seit der Niederschreibung der früher mitgetheilten Abhandlung **) habe ich noch einige weitere Versuche angestellt, deren Resultate ich mir hier beizufügen erlaube :

Organische Basen durch Fäulnifs.

Eine Quantität von klein zerschnittenem Pferdefleisch, welches man für anderweitige Versuche durch lange fortgesetztes Kochen vorher ausgezogen hatte, wurde, mit Wasser befeuchtet, an einem warmen Orte etwa einen Monat lang sich selbst überlassen. Nachdem der Fäulnifsprocefs ziemlich weit fortge-

*) Diese Annalen Bd. LXVIII, S. 287.

**) Ebendaselbst Bd. LXX, S. 198.

schritten war, wurde es mit salzsäurehaltigem Wasser solange behandelt, als sich noch etwas löste. Die saure Flüssigkeit wurde durch Verdampfen concentrirt, filtrirt und mit kohlensaurem Natron übersättigt, der Destillation unterworfen. Es ging eine stark alkalische Flüssigkeit über, welche hauptsächlich kohlensaures Ammoniak neben kleinen Quantitäten organischer Basen enthielt. Durch wiederholte Rectificationen mit kaustischem Natron wurde eine leichte ölige Flüssigkeit abgeschieden, bestehend aus einer oder mehreren verschiedenen organischen Basen. Dieselbe hatte einen nicht unangenehmen aromatischen Geruch und war sehr leicht löslich in Wasser. Nach wiederholter Rectification wurde das Oel vollkommen farblos erhalten. Es zeigte eine stark alkalische Reaction und bildete mit Säuren Salze, ähnlich denen der vorhergehenden Basen. Zu meiner Verwunderung fand ich, dafs dasselbe kein Anilin enthielt. Die quantitative Ausbeute von organischen Basen, die man bei diesem Processe erhielt, war jedoch viel geringer, als ich erwartet hatte, denn anstatt mehr als die trockene Destillation hatte die Methode durch Verwesung im Gegentheil bedeutend weniger geliefert. Es läfst sich jedoch annehmen, dafs, wenn der Fäulnifsprocefs längere Zeit und bis zur völligen Zersetzung des Fleisches unterhalten worden wäre, man eine gleiche oder selbst eine gröfsere Menge organischer Basen erhalten hätte, als mit Hülfe der trockenen Destillation. Der obige Versuch beweist übrigens hinlänglich, dafs Verwesung keine Ausnahme macht für das Gesetz, welches ich in einem vorhergehenden Theil dieser Abhandlung aufzustellen wagte, nämlich: dafs überall, wo Ammoniak aus zusammengesetzten organischen Substanzen in bedeutender Menge erzeugt ist, es immer begleitet ist von gröfseren oder kleineren Quantitäten organischer Basen. Es ist ebenfalls bemerkenswerth, dafs durch Verwesung des Fleisches bei obigem Versuche kein Anilin erhalten wurde, welches sich

doch sonst immer in beträchtlicher Menge erzeugt, wenn Fleisch oder Knochen der trockenen Destillation unterworfen werden.

Basen aus Lycopodium (Pollen).

Eine Quantität von Lycopodium (die Keimkörner der Lycopodiaceae) wurde mit starker kaustischer Natronlauge gekocht, — zur Trockne verdampft und der Destillation unterworfen. Man erhielt ebenfalls eine beträchtliche Menge Ammoniak und etwas basisches Oel. Letzteres war nur wenig löslich in Wasser und besafs einen eigenthümlichen, sehr durchdringenden Geruch, ähnlich dem der Boragopflanze. Es neutralisirte die Säuren ebenfalls vollständig, war aber in seinen übrigen Eigenschaften offenbar verschieden von den Basen, denen ich früher begegnete. Ein zweiter Versuch, wobei ich das Lycopodium ohne Zusatz von Soda destillirte, lieferte anscheinend dieselbe Base, gegen das Ende der Destillation jedoch trat ein basisches Oel auf, das im Geruch den früher beschriebenen mehr gleichkam. Lycopodium liefert daher wieder einen weiteren Beweis, dafs man aus den verschiedenen Pflanzengattungen durch trockene Destillation verschiedene flüchtige organische Basen erhält.

Basen von Pteris aquilina.

Man verwendete zu dem Versuche die ganze Pflanze des gewöhnlichen Farrenkrautes Pteris aquilina und erhielt durch Destillation eine sehr alkalische Flüssigkeit, die neben Ammoniak auch eine ziemlich beträchtliche Menge organischer Basen enthielt. Letztere waren dem Geruch nach sehr ähnlich denjenigen, welche man aus Bohnen und Leinsaamen erhalten hatte. Eine nähere Untersuchung ihrer Eigenschaften war mir aber bis jetzt nicht möglich.

Notiz über die Zusammensetzung des Leucins;

von *A. Strecker.*

Unter den Producten, welche bei der Zersetzung der Bestandtheile des thierischen Organismus erhalten werden, mag dieselbe durch die Wirkung der Alkalien, der Säuren oder durch den mächtigen Fäulnifsprocefs erfolgen, zeichnet sich das Leucin dadurch aus, dafs es sowohl aus Albumin, Fibrin und Caseïn, als auch aus den leimgebenden Gebilden, Horn u. s. w. erhalten wird, während die übrigen, häufig das Leucin begleitenden, stickstoffhaltigen Stoffe nur aus einem Theil jener Substanzen erhalten werden; so z. B. hat man Tyrosin nicht unter den aus Leim, Glycocoll, nicht unter den aus albuminartigen Bestandtheilen, noch den aus Horn auftretenden Zersetzungsproducten beobachtet. Dieses beständige Auftreten des Leucins giebt demselben eine besondere Wichtigkeit und läfst es als wünschenswerth erscheinen, dafs über die Zusammensetzung und die chemische Formel dieses Stoffes keinerlei Zweifel mehr bestehen.

Das Leucin wurde zuerst von Mulder analysirt, welcher die Zusammensetzung desselben durch die Formel: $C_{12}H_{12}NO_4$ ausdrückte. In neuerer Zeit haben Laurent und Gerhardt, sowie Cahours *) für diesen Stoff die Formel: $C_{12}H_{13}NO_4$ aufgestellt und auch für die Verbindungen des Leucins mit Säuren eine dieser Formel entsprechende Zusammensetzung gefunden. Da indessen kürzlich Mulder **) diesen Angaben widersprochen hat und durch neuere Versuche seine alte Formel: $C_{12}H_{12}NO_4$ bestätigt fand, so mufste eine gewisse Unsicherheit über die wahre

*) Diese Annalen Bd. LXVIII.

**) Scheik. Onderz. V, 371.

Formel des Leucins bestehen bleiben. Auf die Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig habe ich daher diese Zweifel durch genaue Bestimmungen zu beseitigen gesucht; ich richtete mein Augenmerk besonders auf möglichste Reindarstellung der Substanz, da die Unterschiede, welche zwischen den Analysen von Mulder und den anderen Chemikern, sowie den ersten und den späteren Analysen von Laurent und Gerhardt bestehen, nicht wohl bei so vortrefflichen Analytikern von den Fehlern der Bestimmungen, sondern vielmehr von einer mehr oder weniger beträchtlichen Verunreinigung des Leucins herrühren mufsten.

Das Leucin war nach der Methode von Bopp *) dargestellt, durch wiederholte Krystallisationen aus Wasser und Kochen mit Blutkohle gereinigt worden. Es wurde hierauf mehrmals mit Weingeist ausgekocht, welcher aufser Leucin noch andere Stoffe aufnahm und der durch diese Operationen, trotz der beträchtlichen, zu dem Versuche anfangs verwendeten Quantität, sehr verminderte Rückstand wurde endlich aus heifsem Wasser umkrystallisirt.

Zur Bestimmung des Aequivalentes oder vielmehr der Anzahl der Kohlenstoffatome benutzte ich eine Verbindung mit Bleioxyd, welche sich leicht in reinem Zustande gewinnen läfst und sich, getrocknet, in der Form perlmutterglänzender Blättchen, die sich im Aussehen nicht besonders von reinem Leucin unterscheiden, darstellt. Diese Verbindung erhält man, wenn man eine kochende Lösung von Leucin mit essigsaurem Bleioxyd vermischt und hierzu vorsichtig Ammoniak tropft.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab :

0,4218 Grm. gaben 0,4540 Kohlensäure oder 29,3 pC. Kohlenstoff.

---

*) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 23.

0,497 Grm. gaben 0,313 schwefelsaures Bleioxyd oder 46,3 pC. Bleioxyd.

Es ergiebt sich hieraus, dafs 1 Aeq. Leucin 12 Aeq. Kohlenstoff enthält, da nach dieser Bestimmung auf 1 Aeq. Bleioxyd 11,8 Aeq. Kohlenstoff gefunden wurden.

Ich wendete mich hierauf zur Analyse des Leucins selbst. Dasselbe wurde, bei 110° getrocknet, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

I. 0,2630 Grm. gaben 0,5245 Kohlensäure und 0,2375 Wasser.

II. 0,3654 Grm. einer anderen Bereitung gaben 0,7335 Kohlensäure und 0,3275 Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	12	72	54,9	54,4	54,7
Wasserstoff	13	13	9,9	10,0	10,0
Stickstoff	1	14	»	»	»
Sauerstoff	4	32	»	»	»
		131.			

Das Leucin enthält also in der That 13 Aeq. Wasserstoff; die Formel: $C_{12}H_{12}NO_4$ verlangt nämlich nur 9,2 pC. Wasserstoff und es ist unmöglich, bei einer sorgfältigen Analyse einen Ueberschufs von 0,8 pC. Wasserstoff zu erhalten. Die Abweichungen, welche Mulder bei seinen Analysen fand, rühren gewifs nur von einer Beimengung eines anderen Stoffes her; in der That hängt dem Leucin hartnäckig eine Substanz an, welche sich, wie mir schien, am besten durch wiederholte Behandlung mit warmem Alkohol entfernen läfst.

Ueber die chemische Formel des basisch chinasauren Kupferoxyds;

von *P. Kremers.*

Die verschiedenen Resultate, welche in Betreff der Chinasäure und ihrer Salze vorliegen, veranlafsten mich, der Aufforderung des Hrn. Prof. Liebig Folge leistend, eines derselben, nämlich das basische Kupfersalz, einer Analyse zu unterwerfen. Dasselbe wurde auf folgende Weise dargestellt: Chinasaurer Kalk wurde mit Oxalsäure zersetzt, das Filtrat, welches die Chinasäure mit etwas überschüssig zugesetzter Oxalsäure enthielt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, wodurch die Chinasäure rein von Oxalsäure erhalten wurde. Der so erhaltene chinasaure Baryt wurde auf die gewöhnliche Weise mit schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt, mit der Vorsicht jedoch, dafs das Barytsalz im Ueberschufs vorhanden war und darauf das vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte neutrale chinasaure Kupferoxyd so lange mit Barytwasser versetzt, als der anfangs gebildete Niederschlag sich noch löste. Hatte die Flüssigkeit auf diese Weise eine schöne dunkelgrüne Farbe angenommen, so bildeten sich in ihr, an einem gelind erwärmten Orte aufbewahrt, nach einiger Zeit ganz deutliche und mefsbare Krystalle von basisch chinasaurem Kupferoxyd. Dieselben wurden von der anhängenden Mutterlauge gereinigt und nachdem sie über Schwefelsäure getrocknet keinen Gewichtsverlust mehr zeigten, der Analyse unterworfen. Das Kupferoxyd wurde das eine Mal auf trocknem Wege durch blofses Glühen, das andere Mal auf nassem Wege durch Ausfällung mittelst Schwefelwasserstoff und Bestimmung als Kupferoxyd erhalten. Bei der erstern Methode mufs der Glührückstand öfters mit Salpetersäure befeuchtet werden, indem sich dieses Salz nur langsam verkohlt,

worauf beim Glühen ein deutliches Erglimmen wahrnehmbar ist. Es wurde daher auch die Elementaranalyse mittelst chromsauren Bleis angestellt. Ich erhielt folgende Resultate :

I. 0,5217 Grm. gaben 0,5498 CO_2 und 0,2357 HO.
0,7694 „ „ 0,2105 CuO.
II. 0,4615 „ „ 0,489 CO_2 „ 0,2023 „
0,6995 „ „ 0,192 CuO.

Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung :

	I.	II.
CuO	27,36	27,45
C	28,74	28,89
H	5,02	4,87
O	38,78	38,79.

Das Mittel aus diesen Analysen auf 100 berechnet giebt :

CuO	27,42
C	28,83
H	4,95
O	38,80.

Es berechnet sich hieraus die Formel: 2 CuO, $C_{14} H_{14} O_{14}$, welche in 100 Theilen giebt :

		berechnet	gefunden im Mittel
2 Aeq.	Kupferoxyd	27,45	27,42
14 „	Kohlenstoff	29,02	28,83
14 „	Wasserstoff	4,84	4,95
14 „	Sauerstoff	38,69	38,79.

Bis 120° erhitzt verlor dieses Salz 12,85 pC., welches 4 Atomen Wasser entspricht. Ueber 140° hinaus läfst es sich nicht wohl ohne weiter gehende Zersetzung erhitzen.

Aus der für das basisch chinasaure Kupferoxyd gegebenen Formel : 2 CuO, $C_{14} H_{14} O_{14}$ und aus dem Gewichtsverlust, den es bei 120° erleidet, berechnet sich die Formel der wasserfreien Chinasäure zu: $C_{14} H_{10} O_{10}$, indem man wohl annehmen kann, dafs dieses Salz sämmtliches Wasser bei höherer Temperatur

verliert; das Atomgewicht berechnet sich zu 176. Vergleicht man diese Resultate mit denen früherer Analysen, so bemerkt man leicht, dafs sie denen, welche Liebig vor mehreren Jahren fand, am nächsten kommen. Liebig analysirte damals die krystallisirte Chinasäure und stellte für sie die Formel: C_{14} H_{12} O_{12} auf. Auch analysirte er das basisch chinasaure Kupferoxyd und fand den Verlust bei 120° zu 12,83 = 4 At. Krystallwasser und die Menge des Kupferoxyds zu 27,63 pC. H. Woskresensky giebt auch dieselbe Formel für die Chinasäure, nur berechnet er aus den Analysen des basisch chinasauren Kupferoxyds 1 Atom Wasser mehr, als obige Resultate ergeben. H. Baup stellte für die wasserfreie Chinasäure die Formel: C_{15} H_{10} O_{10} und für das basisch chinasaure Kupferoxyd: 2 CuO, C_{15} H_{15} O_{15} auf. Er bestimmte zwar auch den Kupferoxydgehalt zu 27,586 pC., fand jedoch etwas mehr Krystallwasser, nämlich 14,48 pC., wie es sich denn überhaupt hier nur um kleine Unterschiede handelt.

Vorschriften zur Darstellung des Chloroforms.

I. *Vorschrift nach Soubeiran* (Compt. rend. XXV, 799). 10 Kilogramme käuflicher Chlorkalk von 90° werden in 60 Kilogrammen Wasser vertheilt und die Chlorkalkmilch in eine kupferne Blase, welche etwa zu $\frac{2}{3}$ davon erfüllt wird, gebracht. Man setzt nun 2 Kilogramme Weingeist von 85 pC. hinzu und erwärmt schnell. Bei etwa 80° C. tritt eine heftige Reaction ein, wobei die Masse leicht übersteigt, wenn man nicht rasch das Feuer entfernt. Hat die Destillation einmal angefangen, so erwärmt sich die Masse von selbst, so dafs das Feuer über-

flüssig ist; erst wenn die Operation langsamer vor sich geht, legt man wieder Feuer auf, worauf die Operation bald beendigt ist. Man erhält etwa 2—3 Liter Flüssigkeit, welche sich bald in zwei Schichten sondert; die untere ist schwer und blafsgelb, sie besteht aus Chloroform, verunreinigt mit Alkohol und etwas Chlor. Die obere Schichte ist ein Gemenge von Wasser, Alkohol und Chloroform, woraus nach einigen Tagen sich noch eine Quantität des letzteren absetzt. Das abgeschiedene Chloroform wird durch Abgiefsen getrennt, durch Schütteln mit Wasser, später mit kohlensaurem Natron ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Diese Methode hat noch immer den Nachtheil, dafs man mit verdünnten Chlorkalklösungen arbeiten mufs, um die Bildung anderer Producte zu vermeiden, sowie, dafs man grofse Destillirblasen bei verhältnifsmäfsig kleinen Mengen anzuwenden hat. Die ganze Operation dauert indessen nicht lange und kann in einem Tage mehrmals wiederholt werden.

Es scheint, dafs die Ausbeute um so reichlicher ausfällt, je schneller man die Flüssigkeit vor Beginn der Operation erhitzt, wefshalb denn auch zur Lösung des Chlorkalks sogleich heifses Wasser in die Blase gebracht wurde.

II. *Verfahren von Dr. Meurer* (Pharm. Centralblatt 1848, 154). 10 Pfd. Chlorkalk werden in einer kupfernen Blase, welche etwa einen Eimer fafst, mit 30 Pfd. Wasser angerührt und diesem 1 Pfd. Weingeist von 80 pC. zugesetzt. Das Gemisch bleibt über Nacht stehen, wird am Morgen nochmals umgerührt, mit dem zinnernen Kühlgeräthe in Verbindung gebracht, und rasch bei Holzfeuer destillirt.

Das schwere Chloroform wird von darüber schwimmender leichter Flüssigkeit getrennt und mit soviel Kalkmilch geschüttelt, als nöthig ist, um das freie Chlor zu entfernen und dann aus einer Glasretorte im Dampfapparat oder über der Weingeistlampe rectificirt. Hat man einen guten Chlorkalk angewendet,

so erhält man 5 bis 6 Unzen reines Chloroform. Vermindert wird dieselbe, wenn man mehr oder stärkeren Weingeist anwendet. Bei 4 Destillationen nach obigem Verhältnifs, aber mit verschiedenem Chlorkalk, wurde erhalten an Chloroform :

I.	5	Unzen,	3	Drachmen,	1½	Scr.
II.	3	„	5	„	2	„
III.	3	„	6	„	2	„
IV.	3	„	5	„	2	„

III. *Vorschrift von Larocque und Hurault.* (Journ. de Pharm. XIII, 97.) In 35—40 Liter auf 40° erwärmtes Wasser vertheilt man 5 Kilogrammen gebrannten Kalk, den man vorher löscht, und 10 Kilogr. käuflichen Chlorkalk. Hierzu schüttet man 1—1½ Liter 85procentigen Weingeist und erhitzt so rasch wie möglich zum Sieden. Sobald der Hals der Blase heifs ist, entfernt man das Feuer, indem die Destillation nun von selbst zu Ende geht. Die über dem Chloroform schwimmende Flüssigkeit hebt man zu der folgenden Darstellung auf. Verarbeitet man in 4 auf einander folgenden Operationen 4½ Liter Weingeist, so soll man 2620 Grm. rectificirtes Chloroform erhalten. Das auf diese Art dargestellte Chloroform ist sogleich chlorfrei und die Destillirgefäfse werden nicht so sehr angegriffen, als bei der Methode von Soubeiran.

IV. *Vorschrift von Godefrin.* (Journ. de Pharm. XIII, 101.) Man setzt in einen kupfernen Kessel, der als Wasserbad dient, eine Steinkruke, bringt 30 Liter Wasser hinein, das auf 60° erwärmt ist und 5 Kilogr. guten Chlorkalk, mischt hierauf und schüttet sogleich ein Kilogr. 86procentigen Alkohol hinzu. In den Hals wird ein niedergebogenes Glasrohr eingekittet, was in die Tubulatur eines Ballons eingeführt wird. In letzteren geht noch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr, dessen freien Schenkel man in ein mit Eis gekühltes Proberöhrchen steckt. Nach gehörigem Lutiren bringt man das Wasser in dem Kupferkessel zum Kochen und läfst es so lange fortsieden, bis sich in

dem Rohre keine ölartigen Tropfen mehr verdichten. Durch Anwendung des Wasserbades hat man den Vortheil, dafs das Chloroform ohne gleichzeitig entwickelte Wasserdämpfe übergeht. Man erhält bei guter Leitung 250 Grm. Chloroform, die wie gewöhnlich gereinigt werden.

V. *Vorschrift von Ferd. Carl.* (Pharmac. Centralblatt 1848, 236.) 10 Civilpfund Chlorkalk werden mit 18 Maafs Wasser in einer Destillirblase vermischt und hierauf 40 Unzen Alkohol von 84 pC. B. hinzugethan, sogleich der Helm aufgesetzt und sorgfältig verkittet, sowie auch die Vorlage luftdicht verschlossen angebracht werden mufs. Nach 12—16 Stunden, in welcher Zeit die Verkittung gut ausgetrocknet ist, giebt man ein äufserst gelindes Kohlenfeuer, so dafs die Temperatur von 60° R. noch nicht erreicht wird. Nach 3—4 Stunden beginnt die Destillation des Chloroforms, welche in ½ Stunde völlig beendet ist. Die Ausbeute beträgt nach dem Mittel von 17 Versuchen 9½ Unzen.

VI. *Verfahren von Pierlo z-Feldmann.* (Journ. de Chim. méd. IV, 309.) Derselbe wendet nicht nur Alkohol, sondern auch noch das aus Alkohol zu gewinnende Aethylchlorür $C_4 H_5 Cl$ an. Man destillirt ein Gemisch von:

Aethylchlorür	8 Unzen	=	250 Grm.
Alkohol von 39°	4 „	=	125 „
Trocknem Chlorkalk	4 Pfund	=	2 Kilogr.
Wasser	8 „	=	4 „

Aus dem Destillate wird das Chloroform nach den gewöhnlichen Methoden abgeschieden. Man erhält aus dieser Menge etwa 2½ Unzen = 90 Grm. Chloroform, mit einem Kostenaufwand von 2 Frc. 15 Cent.

Die vom Chloroform abgehobene Flüssigkeit wendet man bei späteren Bereitungen wieder an und setzt daher auf die gleiche Menge Chlorkalk nur halb so viel Aethylchlorür und Alkohol zu.

VII. *Darstellung des Chloroforms im Grofsen, von Kefsler.* (Journ. de Pharm. XIII, 162.) Man wendet hierbei einen grofsen Bleicylinder an, dessen Wandungen mit Blei gelöthet sind. Durch die Mitte des oberen Bodens geht ein verticaler, unten mit Flügeln, oben mit einer Kurbel versehener Stab, dessen unterer Zapfen auf einer in dem Boden angebrachten Pfanne läuft. Mit Hülfe dieser Vorrichtung wird während der Operation das zur Erzeugung des Chloroforms dienende Gemisch in Bewegung gebracht und die Wärme gleichmäfsig verbreitet. In dem oberen Boden befindet sich noch eine weitere verschliefsbare Oeffnung, durch welche man das Material in den Cylinder bringt und das kleinere Gasleitungsrohr, durch welches der Chloroformdampf in den Kühlapparat geführt wird. Diesem Rohr gegenüber geht durch den oberen Boden ein nach oben trichterförmig erweitertes Bleirohr, das bis unter den Spiegel der Flüssigkeit reicht. In einiger Entfernung unter dem Trichter mündet in dieses Trichterrohr eine Zuleitungsröhre ein, die aus einem Dampfkessel Wasserdampf in das Innere des Trichterrohrs einführt. Ueber dem Einmündungspunct dieses Wasserdampfrohrs befindet sich quer durch das Trichterrohr ein Hahn, der, wenn er offen ist, den Wasserdampf oben zum Trichterrohr austreten und wenn er geschlossen ist, denselben in das Gemisch des Cylinders treten läfst. Mittelst dieses Hahns wird der zuströmende Dampf, mithin die Wärme regulirt.

Der Chloroformdampf steigt durch ein in einem Kühlfasse befindliches Schlangenrohr zu einem abgekühlten Woulf'schen Apparate, von dessen beiden letzten Flaschen die vorletzte zur Hälfte mit Alkohol und die letzte mit Baumwolle, die mit Alkohol benetzt ist, gefüllt ist. Statt des Bleicylinders kann man auch eine dicht verschliefsbare hölzerne Bütte anwenden. Der Cylinder in der Fabrik von Woehrlin und Kefsler in Strafsburg hat 3 Hectoliter Inhalt. Mit Hülfe eines viereckigen hölzernen Trichters, der auf die grofse Oeffnung des Cylinders

paſst, bringt man 40 Kilogr. des stärksten Chlorkalks hinein. Zu diesem Zwecke hat der Trichter in seiner unteren Oeffnung zwei, wie bei einem Walzwerke neben einander liegende horizontale Walzen. Dreht man diese Walzen mit Hülfe ihrer Kurbeln um, so treiben sie den in den Trichter geschütteten Chlorkalk rasch in den Cylinder. Auf dieselbe Weise bringt man noch 4 Kilogr. gelöschten Kalk hinzu und giefst hierauf 1 Hectoliter Wasser, das auf 80—90° erhitzt ist, hinein. Jetzt wird der Apparat überall lutirt und der Inhalt mittelst des Drehapparates gemischt. Unmittelbar darauf giefst man durch das Trichterrohr 4 Kilogr. käuflichen Alkohol und die Rückstände von früheren Chloroformbereitungen hinein. Geht die Destillation des Chloroforms nicht unmittelbar von Statten, so läfst man aus dem Dampfkessel Wasserdampf einströmen, womit man aufhört, sobald die Destillation im Gange ist. Bei zu stürmischer Gasentwickelung giefst man kaltes Wasser durch das Trichterrohr ein.

Geht die Reaction zu Ende, so läfst man nochmals Wasserdampf einströmen und bewegt öfters den nun beinahe 100° warmen Inhalt. Nachdem etwa 3 Liter abdestillirt sind, ist fast kein Chloroform und Alkohol mehr im Rückstand. Den Inhalt des Cylinders läfst man durch eine unten angebrachte Oeffnung abfliefsen. Die Flüssigkeit zapft man vom Bodensatz ab und wendet sie bei der nächsten Arbeit wieder an. Der Alkohol in den letzten Wouf'schen Flaschen dient gleichfalls bei folgenden Darstellungen, die man in einem Tage 3 bis 4mal wiederholen kann. Man erhält auf 1 Kilogr. Chlorkalk 60—80 Grm. reines Chloroform.

VIII. Siemerling *) hat unter Wackenroder's Leitung eine Reihe von Versuchen angestellt, in der Absicht, das beste

*) Archiv der Pharm. Bd. LIII, S. 23.

Verhältnifs zur Darstellung von Chloroform zu ermitteln. Die gröfste Ausbeute an Chloroform, im Vergleich zu dem angewandten Alkohol, wurde aus einer Mischung in dem Verhältnisse : 8 Thle. Chlorkalk, 1 Thl. Aetzkalk, 1 Thl. Weingeist und 40 Thle. Wasser erhalten; nämlich fast ein Drittel des Alkohols an rectificirtem Chloroform. (Aus 25 Grm. Alkohol 8 Grm. Chloroform.)

Die Anwendung von Aceton zur Chloroformbereitung fand Siemerling bei dem höheren Preise des Acetons nicht vortheilhaft, da auch hierbei die gröfste Ausbeute $\frac{1}{3}$ des angewandten Acetons betrug. Hierbei waren 30 Grm. Aceton zuerst mit 150 Grm. Chlorkalk und Wasser destillirt worden und das wässerige Destillat zum zweiten Male mit 40 Grm. Chlorkalk.

Die Darstellung von Chloroform aus Holzgeist lieferte stets ein Product, welches mit Schwefelsäurehydrat sich schwärzte und einen empyreumatischen Geruch besafs *). Die gröfste Ausbeute betrug hierbei auf 50 Grm. Holzgeist 6 Grm. Chloroform.

Um ohne Nachtheil zur Einathmung anwendbar zu seyn, mufs das Chloroform ein spec. Gewicht von 1,48—1,49 haben, neutral reagiren, frei von Chlor und von schwefliger Säure seyn. Nach Soubeiran mufs das reine Chloroform in einer Mischung gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Wasser untersinken und darf beim Schütteln mit dieser Mischung an Volum nicht abnehmen (Kefsler). Nach Mialhe bleibt das reine Chloroform, wenn man es in Wasser gieſst, klar, das alkoholhaltige wird opalisirend. Ferner färbt sich das alkoholhaltige mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure grün, das reine nicht (Cattel).

*) Vergl. Soubeiran und Mialhe in diesen Annalen Bd. LXXI, S. 225.

Neues Verfahren zur Gewinnung des Zuckers aus Zuckerrohr und Runkelrüben;

von *Melsens* *).

Es ist bekannt, dafs sowohl in dem Safte des gesunden Zuckerrohrs, als in den Runkelrüben keine andere Zuckerart vorkommt, als krystallisirbarer Rohrzucker und dafs die Ursache, wefshalb man daraus gefärbten und zum Theil unkrystallisirbaren Zucker (Melasse) erhält, gröfstentheils auf der zersetzenden Einwirkung der in dem Safte enthaltenen Stoffe beruht, welche durch den Einflufs des Sauerstoffs in Fermente übergehen. Durch Entfernung dieser in dem Safte gelösten stickstoffhaltigen Stoffe oder durch vollkommene Abhaltung des Sauerstoffs der Luft könnte man die den krystallisirbaren Zucker zersetzende Einwirkung dieser Stoffe verhindern. Proust hat in dieser Absicht im Jahre 1810 den schwefligsauren Kalk zur Darstellung des Traubenzuckers angewandt und auch denselben zur Gewinnung des Zuckers aus Zuckerrohr, Ahorn etc. empfohlen. Verschiedene Fabrikanten haben in gleicher Absicht sich der schwefligen Säure bedient, oder wie Boutin schwefligsaure Thonerde angewendet. Melsens hat nun den sauren schwefligsauren Kalk **) als ein Mittel vorgeschlagen, die Verwandlung des Rohrzuckers in unkrystallisirbaren Zucker durch Fermente zu verhindern und stützt sich dabei auf folgende von ihm beobachtete Thatsachen.

Schweflige Säure im freien Zustande und im Ueberschusse angewandt verhindert jede Gährung, aber die durch Aufnahme

*) Auszug aus Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXVII, p. 273.

**) Der saure schwefligsaure Kalk existirt nicht in fester Form, sondern nur in wässeriger Lösung.

von Sauerstoff daraus entstehende Schwefelsäure verwandelt den Rohrzucker in Traubenzucker. Man bedarf mithin der Gegenwart einer Basis, welche die Schwefelsäure in dem Maafse neutralisirt, als sie sich bildet, was man durch Anwendung von saurem schwefligsaurem Kalk bewirkt. Dieser verändert zwar, wenn man ihn in grofsem Ueberschusse mehrere Stunden lang mit Rohrzucker kocht, letzteren in unkrystallisirbaren Zucker; dieses findet aber nicht statt, wenn man die Mischung freiwillig, bei niederer Temperatur verdunsten läfst. Auch beim Kochen von Rohrzucker, aufgelöst in 10 Thln. Wasser, mit 5 Thln. einer wässerigen Lösung des schwefligsauren Kalks von 10° Baumé erleidet der Zucker keine Veränderung. Es scheidet sich neutraler schwefligsaurer Kalk aus und durch Abdampfen erhält man krystallisirten Rohrzucker und kaum eine Spur oder keine Melasse.

Der saure schwefligsaure Kalk besitzt ferner die Eigenschaft, beim Kochen mit Eiweifs, Blut, Eigelb in Emulsion, oder Milch in wässeriger Lösung diese Stoffe vollständig bei 100° zu coaguliren. Melsens überzeugte sich, dafs beim Kochen von Kandiszucker mit Milch oder Eiweifs und saurem schwefligsaurem Kali in Wasser eine vollständig klare Lösung erhalten wurde, welche so gut wie sämmtlichen Zucker unverändert enthielt. Der saure schwefligsaure Kalk entfärbt fast sogleich und ziemlich vollständig den gefärbten Saft des Zuckerrohrs oder der Runkelrüben, er verhindert ferner die Bildung von Farbstoffen, welche ohne seine Gegenwart durch die Einwirkung der Luft auf die feste Pflanzensubstanz entstehen, sowie die Entstehung der gefärbten Stoffe, welche während des Abdampfens in der Flüssigkeit sich bilden, besonders derjenigen, welche zu ihrer Erzeugung die gleichzeitige Einwirkung der Luft und eines freien Alkali's bedürfen. Was das Vermögen des sauren schwefligsauren Kalks, die dem Zuckerrohr oder den Runkelrüben angehörende Farbe wegzunehmen betrifft, so

ist dasselbe nicht absolut. Bei der Concentration nehmen die Flüssigkeiten eine leichte Färbung an, welche später wieder verschwindet. Dagegen verhindert dieses Salz vollständig und auf lange Zeit die Färbung des Zuckerrohrs oder des Fleisches der Rübe. Melsens glaubt, dafs man diese Eigenschaft des sauren schwefligsauren Kalks auch in anderen Fällen zur Verhinderung der Färbung von Pflanzensubstanzen anwenden kann, wie z. B. bei dem Rösten des Flachses oder Hanfs oder bei gerbstoffhaltenden Rinden. Aufserdem werden durch den sauren schwefligsauren Kalk alle Säuren weggenommen, welche eine Umwandlung des Rohrzuckers bewirken könnten. Melsens vermuthet, dafs durch Zusatz einer Lösung dieses Salzes zu dem Safte des Zuckerrohrs dieser eine solche Haltbarkeit erhält, dafs es möglich ist, den Zucker daraus durch freiwilliges Verdunsten in der Sonnenwärme, in den Tropen wenigstens, zu gewinnen. Er selbst behandelte Zuckerrohr, welches er nach Paris sich schicken liefs, indem er dasselbe unter Zusatz von saurem schwefligsaurem Kalk auspreſste, durch Kochen klärte und erhielt nach dem Concentriren und abermaligem Filtriren beim langsamen Krystallisiren sämmtlichen in dem Saft enthaltenen Zucker in grofsen, festen Krystallen, bis auf unbemerkliche Spuren von verwandeltem Zucker.

Man weifs, dafs in dem ausgepreſsten Zuckerrohr (Bagassen) zuweilen die Hälfte oder $\frac{1}{3}$ des ganzen Zuckergehalts zurückbleibt, welchen man in den heifsen Gegenden wegen der Schnelligkeit, mit der er sich verändert, nicht ausziehen kann. Mit einem wenig sauren schwefligsauren Kalk enthaltenden Wasser könnte man diefs leicht und ohne grofse Eile thun und durch systematisches Auslaugen liefsen sich die letzten Spuren von Zucker ausziehen. Melsens hat den Versuch mit den von ihm selbst bereiteten Bagassen angestellt und hierbei einen Zucker erhalten, in der Farbe besser, als der schönste Zucker aus den Colonien. Selbst aus dem Schaum

beim Klären, oder den Filtern, liefs sich der darin zurückgehaltene Zucker auch nach mehrtägigem Stehen in Krystallen gewinnen.

Melsens wandte bei diesen Versuchen auf 100 Theile Zuckerrohr im Ganzen 1 Thl. einer Lösung von saurem schwefligsaurem Kalk von 10° Baumé an und erhielt sämmtlichen in dem Rohr enthaltenen Zucker in krystallisirter Form.

Melsens machte sich selbst folgende Einwendung. Der erhaltene Zucker besitzt einen schwefligen Geschmack; aber er verliert ihn durch Liegen an der Luft, indem das schwefligsaure Salz in schwefelsaures übergeht. Auch durch Klären des Zuckers, wobei etwa 10 pC. desselben verloren gehen, kann man den reinsten weifsen Zucker erhalten. Aus den Rückständen läfst sich wieder ein dem angewandten gleicher Zucker gewinnen.

Während mithin jetzt von den in 100 Pfund Zuckerrohr enthaltenen 18 Pfund Zucker nur 6 bis 7 Pfund Rohzucker gewonnen werden, indem 6 in den Bagassen und 5 bis 6 Pfund bei der Bearbeitung des Saftes verloren gehen, liefsen sich nach dem neuen Verfahren aus dem Safte 12 Pfund weifser Zucker darstellen und wenn man zugleich die Bagassen benutzte, 17 bis 18 Pfund.

Da der Saft des Zuckerrohrs, wenn er mit saurem schwefligsaurem Kalk versetzt ist, sich nicht verändert, so lassen sich hölzerne Behälter von geringer Tiefe und grofser Oberfläche leicht anwenden, sowie auch selbst eine Gradirung möglich ist.

In Betreff der Anwendung dieses Verfahrens auf die Fabrikation des Zuckers aus Runkelrüben, glaubt Melsens, dafs man damit 8 pC. Zucker aus Rüben erhalten könne, während jetzt die Fabrikanten höchstens 7 pC. gewinnen, indem 1 pC. in den Wurzeln und 2 pC. in den Melassen bleibt. Besonders aber läfst sich nach diesem Verfahren der Zucker aus Runkelrüben in kleinem Maafsstabe auf den Landgütern selbst bereiten. Aus den ausgeprefsten Runkelrüben liefse sich durch Aus-

waschen mit Wasser aller Zucker gewinnen, und wenn die Rückstände etwa hierdurch zur Viehfütterung ungeeignet würden, so wäre es gewifs zweckmäfsiger, dieselben mit den Melassen, worin grofse Mengen von Salzen enthalten sind, vermischt zu verfüttern. Diese Salze würden hierdurch dem Lande wieder zurückgegeben werden.

Aufser der gröfseren Menge des nach diesem Verfahren zu gewinnenden Zuckers würde auch der Verbrauch an Beinschwarz, wenn nicht ganz aufgehoben, doch jedenfalls bedeutend vermindert werden.

Damit die Filter, Säcke u. s. w. vor jeder Einwirkung der Fermente geschützt werden, braucht man dieselben nur mit Wasser, das etwas sauren schwefligsauren Kalk enthält, bevor man sie gebraucht, sowie nachher zu waschen.

Der mit schwefligsaurem Kalk versetzte Saft läfst sich ohne Nachtheil über freiem Feuer bis zur Syrupsconsistenz abdampfen; in der Trockenstube erstarrte er in diesem Falle zu einer krystallisirten Masse von strohgelber Farbe, in welcher durch den Polarisationsapparat die gleiche Zuckermenge angezeigt wurde, wie in dem nicht eingekochten Saft. Durch Auslaugen der unter Zusatz von schwefligsaurem Kalk ausgepreſsten Rüben mit blofsem Wasser liefs sich eine der ersten ähnliche Krystallisation von Zucker darstellen.

Melsens schreibt seinem Verfahren folgende Vortheile zu: Man kann die Rüben voraus reiben und dieselben bis zum andern Tag aufheben, dieselben langsam und sorgfältig auspressen, sowie die Prefsrückstände mit Wasser auswaschen. Die Flüssigkeiten sind nach dem Klären durch Kochen vollkommen durchsichtig und ungefärbt. Der bei hoher Temperatur bis zum spec. Gewicht 1,3 abgedampfte Saft, der hierauf bei niederer Temperatur in dem Trockenofen concentrirt wird, giebt ungefärbte Krystalle und wird vollkommen fest, oder nahezu.

Es liefsen sich zwei Schwierigkeiten erwarten: Wird die

mit saurem schwefligsaurem Kalk behandelte Wurzel von dem Vieh, ohne ihm zu schaden, gefressen werden und wird ferner der erhaltene Zucker bei der Raffinirung keine besondere Schwierigkeit darbieten? Diese beiden Puncte sind bereits in der Zuckerfabrik zu Lembecq günstig entschieden, indem Hr. Paul Claes durch Auspressen der Runkelrüben unter Zusatz von Wasser, welches schweflige Säure enthielt und darauf folgendes Klären mit Kalk sowohl eine reichlichere Ausbeute, als ein besseres Product erzielte; die ausgepreſsten Wurzeln wurden ohne Nachtheil von dem Vieh verzehrt.

Melsens giebt verschiedene Formen an, unter welchen man den schwefligsauren Kalk anwenden könne; wesentlich dabei ist nur, dafs man das desinficirende Mittel in dem Augenblick zu dem Safte bringt, in welchem derselbe mit der Luft in Berührung kommt.

Die quantitative Bestimmung von Zucker und Stärkmehl mittelst Kupfervitriol;

von *H. Fehling*.

Bei öfterer wiederholten Untersuchungen über diabetischen Harn war ich vor mehr als zwei Jahren veranlafst, Versuche über quantitative Bestimmung von Harnzucker anzustellen. Da mir kein passender Polarisationsapparat zu Gebote stand, so versuchte ich nach Barreswil's Vorschlag eine Lösung von alkalischem Kupfervitriol. Da nähere Angaben über das Verfahren von Barreswil fehlten, so stellte ich selbst wiederholte Proben mit solchen Lösungen von verschiedener Zusammensetzung an, die Versuche zeigten mir, dafs diese Probe vollkommen ihrem Zweck entspricht, wenn die Kupferlösung eine solche Zusam-

mensetzung hat, dafs sie beim Kochen für sich nicht zersetzt wird. Ich publicirte damals das von mir bei Untersuchungen von zuckrigem Harn befolgte Verfahren (Roser's und Wunderlich's Archiv für physiol. Heilkunde 1848 Seite 64), und führte an, dafs ich diese Methode auch für technische Zwecke zur Bestimmung von Zucker in den Rüben, sowie von Stärkmehl in Kartoffeln und Getreide angewandt habe; seit dieser Zeit habe ich diese Probe wiederholt für dieselben Zwecke, sowie namentlich zur Bestimmung des Zuckers im Traubensaft gebraucht und mich überzeugt, dafs die Methode ganz besonders für technische Zwecke sich eignet, da man sehr rasch zu einem Resultat kommt, welches der Wahrheit wenigstens so nahe liegt, als es für diese Zwecke erforderlich ist. — Beim Harn habe ich mich überzeugt, durch Auflösung einer bestimmten Menge von reinem Harnzucker in normalem Harn, dafs die Bestandtheile des normalen Harns die Bestimmung des Zuckergehalts nicht verändern.

Ebenso habe ich Traubenzucker in Lösung mit Pectin, Gerbstoff und Schleim in geringer Menge versetzt und mich so überzeugt, dafs diese Bestimmungen nicht verändert wurden. Zur Controle habe ich auch durch Gährung den Zucker im Traubensaft bestimmt. Bei einem Zuckergehalt von 18—22 pC. fand ich auf diese Weise 0,4 bis 0,8 pC. weniger als durch die Kupferprobe, diefs mag zum Theil darin seinen Grund haben, dafs die letztere Probe einen etwas zu hohen Gehalt giebt, zum Theil ist die Ursache auch die, dafs ein kleiner Theil des Zuckers leicht der Gährung entgeht, wenn die Lösung nicht hinlänglich verdünnt ist. — Verdünnter Traubensaft mit Bleiessig gefällt und filtrirt, gab denselben Zuckergehalt, wie vor der Fällung; bei Aepfelsaft berechnete sich nach der Kupferprobe etwas mehr Zucker aus rohem Saft, als wenn vorher mit Bleiessig gefällt war.

Kupferlösung. Die Lösung enthält, wie bekannt, Kupfervitriol, neutrales weinsaures Kali und Aetzlauge; es ist durch-

aus wesentlich, dafs diese Bestandtheile im richtigen Verhältnifs vorhanden sind; ist diefs nicht der Fall, so zersetzt sich die Auflösung schon ohne Zuckerzusatz bald am Licht, bei directem Sonnenlicht augenblicklich und ebenso beim Erwärmen oder Kochen; es scheidet sich Kupferoxydul oder ein grünes basisches Salz und in der Hitze auch braunes Oxyd aus. Eine solche Lösung verändert sich begreiflich schnell und giebt ungleiche Resultate. Folgende Kupferlösung hält sich zwei Jahre unverändert, sie kann längere Zeit gekocht werden, ohne im Geringsten sich zu zersetzen.

40 Grm. reiner krystallisirter Kupfervitriol werden in etwa 160 Grm. Wasser gelöst; andererseits wird eine Lösung von 160 Grm. neutralem weinsauren Kali in wenig Wasser mit 600 bis 700 Grm. kaustischer Natronlauge *) von 1,12 spec. Gewicht versetzt und zu dieser basischen Lösung nach und nach die Kupfervitriollösung gesetzt; ich verdünne dann das Ganze auf 1154,4 Cubikcentimeter **) bei 15°.

Zuckerlösung. Um die Menge des durch eine bestimmte Quantität Zucker reducirten Kupfersalzes zu bestimmen, nahm ich zuerst Rohrzucker, der durch Kochen mit Weinsäure oder Schwefelsäure in Fruchtzucker verwandelt war; ich überzeugte mich aber dabei, dafs diese Resultate zuweilen ungleich ausfielen, weil die letzten Antheile des Rohrzuckers sich sehr langsam umsetzen. Ich zog daher bei der Bestimmung der Kupfermenge reinen Krümelzucker vor, ich nahm Zucker aus Honig und solchen aus Harn dargestellten, die bei 100° vollständig ausgetrocknet waren und bei der Analyse die richtige

---

*) Ich wende im Laboratorium zu den meisten Untersuchungen kaustisches Natron an, weil es leichter rein zu erhalten ist, als kaustisches Kali, defshalb nehme ich auch hier Natronlauge.

**) Ich habe früher das Volum zu 1 Liter angegeben, der bequemeren Rechnung wegen nehme ich jetzt dieses Volum an.

Elementarzusammensetzung (C_{12} H_{12} O_{12}) gegeben hatten. Ich habe nun zuerst das Gewicht an Kupferoxydul bestimmt, welches aus einer bestimmten Menge des Krümelzuckers bei etwas *überschüssiger Kupferlösung* erhalten ward; die Menge des Oxyduls ward durch Glühen mit Salpetersäure oder mit etwas Quecksilberoxyd als Kupferoxyd bestimmt. Auf 180 Gewichtstheile Krümelzucker erhielt ich bei vielen Versuchen stets zwischen 375 bis 395 Gewichtstheile Kupferoxyd, d. i. auf 1 Aequivalent C_{12} H_{12} O_{12} (180) 10 Aeq. Oxyd (10 × 39,75). Dafs das gefundene Resultat etwas geringer ist als das berechnete, hat seinen Grund darin, dafs beim Auswaschen an der Luft sich immer wieder ein geringer Theil des Kupferoxyduls oxydirt und löst.

Ich habe dann zweitens das Verhältnifs des Kupfersalzes zum Traubenzucker dadurch bestimmt, dafs ich zu einem bestimmten Volum der Kupferlösung eine titrirte Zuckerlösung bis zur vollständigen Abscheidung alles Kupfersalzes setzte; auch nach diesen Versuchen brauchte ich auf 1 Aeq. Krümelzucker (180) 10 Aeq. Kupfervitriol (1247,5). — 1 Liter der wie oben angegeben bereiteten Kupferlösung enthält nun 34,650 Grm. Kupfervitriol und braucht also zur Reduction 5 Grm. trocknen Krümelzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$), denn 34,650 : 5 = 1247,5 : 180 oder = 6,930 : 1.

10 Cubikcentimeter der Kupferlösung entsprechen also 0,050 Grm. trockenem Krümelzucker.

Verfahren. Bei der Untersuchung einer zuckerhaltenden Flüssigkeit verdünne ich ein bestimmtes Gewicht bis zu dem 10- oder 20fachen Volum in Cubikcentimeter, so dafs sie höchstens 1 pC. Zucker enthält; bei Traubensaft nehme ich z. B. 10 Grm. und setze so viel Wasser hinzu, dafs das Volum der Flüssigkeit 200 Cubikcentimeter beträgt.

Andererseits werden 10 Cubikcentimeter der Kupferlösung mit 40 Cubikcentimeter Wasser verdünnt, die Flüssigkeit zum

Sieden erhitzt und so lange von der Zuckerlösung zugefügt, bis alles Kupfer gerade reducirt ist. Je näher man diesem Punkt kommt, wenn alles Kupfersalz abgeschieden ist, desto reichlicher und röther ist der Niederschlag und desto schneller setzt er sich ab; eine Probe der Flüssigkeit filtrirt, darf mit Schwefelwasserstoff oder mit Ferrocyankalium *) keine Reaction auf Kupfer zeigen. Enthält das Filtrat Zucker im Ueberschufs, so zeigt es bald eine gelbliche Färbung. — Da ein Versuch bei einiger Uebung in wenigen Minuten vollendet ist, so läfst sich leicht ein zweiter Controlversuch anstellen, um genau den Punkt zu treffen, wenn alles Kupfersalz mit der geringsten Menge Zucker reducirt ist. Da das Kupfersalz augenblicklich durch den Zucker reducirt wird, so ist ein längeres Kochen nicht nöthig, wenn die Kupferlösung immer im Kochen oder nahe beim Kochen erhalten wird. Der Zuckerzusatz reducirt sogleich die entsprechende Menge Kupfer, bei weiterem Kochen erfolgt ohne neuen Zuckerzusatz keine weitere Reduction.

Das Volum der verbrauchten Zuckerlösung enthält nach Obigem 0,050 Grm. Traubenzucker. Da nun der Zuckergehalt der Flüssigkeit umgekehrt proportional ist dem verbrauchten Volum, so hat man, um den Procentgehalt an Zucker zu erfahren, 5 zu dividiren durch die verbrauchte Menge der Zuckerlösung in Cubikcentimeter, wenn die Zuckerlösung nicht verdünnt war; war sie aber verdünnt, z. B. auf das Zwanzigfache, so hat man $20 \times 5 = 100$ durch die verbrauchten Cubikcentimeter zu dividiren.

Will man bei zuckerreicheren Lösungen, die, wie Traubensaft, bis 20 pC. Zucker enthalten, nicht verdünnen, so mufs

*) Bei der Prüfung mit Blutlaugensalz mufs die Flüssigkeit mit Salzsäure schwach angesäuert werden, weil in der alkalischen Flüssigkeit, selbst wenn sie kupferhaltig ist, dadurch kein Niederschlag entsteht.

man natürlich in demselben Verhältnifs mehr Kupfervitriollösung nehmen, um den Beobachtungsfehler zu verkleinern; ich ziehe nun die Verdünnung der Zuckerlösung aus mehreren Gründen vor. Zuckrigen Harn, Traubensaft verdünne ich, wie angegeben, ein bestimmtes Gewicht in Grammen auf das 10- oder 20fache Volum in Cubikcentimetern; $\frac{5 . 10}{n}$ oder $\frac{5 . 20}{n}$, wo n die Anzahl der auf 10 Cubikcentimeter Kupferlösung verbrauchten Cubikcentimeter Zuckerlösung angiebt, ist dann der Procentgehalt der untersuchten Flüssigkeit an Traubenzucker $C_{12} H_{12} O_{12}$. — Statt der angegebenen Volumen lassen sich auch andere anwenden; z. B. 20 Cubikcentimeter Kupferlösung, entsprechend 0,100 Grm. $C_{12} H_{12} O_{12}$ etc. und dieses gröfsere Volum nehme ich z. B. bei sehr zuckerreichen Traubensäften. Statt der Bestimmung der Flüssigkeiten nach dem Volum lassen dieselben sich auch nach dem Gewicht verwenden, und zwar so gut nach Granen, wie nach Grammen. Da es Manchem erwünscht seyn mag, die Rechnung zu ersparen, so gebe ich hier solche passende Gewichtsverhältnisse an.

Man stelle sich aus einer Unze Kupfervitriol, drei Unzen Weinstein, 1½ Unzen reiner Potasche und 14 bis 16 Unzen Natronlauge (von 1,12 spec. Gewicht) und Wasser 13852 Gran = 28 Unzen, 6 Drachmen und 52 Gran Lösung dar. Tausend Gran der Lösung enthalten 34,65 Gran Kupfervitriol und entsprechen also 5 Gran Traubenzucker. Die Kupferlösung wird bei der Anwendung auch mit dem vierfachen Wasser verdünnt; zweckmäfsig verdünnt man auch die Zuckerlösung. Die Menge des Zuckers berechnet sich nach dem angegebenen Verhältnifs, 200 Gran Kupferlösung erfordern 1 Gran $C_{12} H_{12} O_{12}$ zur Reduction.

Um Rohrzucker mit der Kupferflüssigkeit zu bestimmen, mufs derselbe mittelst Einwirkung von Schwefelsäure oder Weinsäure in Fruchtzucker verwandelt seyn; hierbei mufs man nach-

rere Stunden erwärmen, um sicher zu seyn, dafs aller Rohrzucker vollständig umgesetzt ist. Dasselbe gilt beim Stärkmehl. Man hat hier freilich keine andere Prüfung, als dafs man eine Probe von Zeit zu Zeit nimmt, bis sich die verbrauchten Mengen gleichbleiben.

Bei diesen Proben erhält man jetzt die dem Rohrzucker oder dem Stärkmehl proportionale Menge Traubenzucker, aus dem letztern berechnet sich aber leicht die Menge des erstern, da 100 Gewichtstheile Traubenzucker $C_{12} H_{12} O_{12}$ = 95 Gewichtstheilen Rohrzucker $C_{12} H_{11} O_{11}$ oder 90 wasserfreiem Stärkmehl $C_{12} H_{10} O_{10}$.

Dafs fremde Stoffe, welche im Harn oder in Pflanzensäften enthalten sind, auch etwas Kupfer reduciren oder fällen, ist wahrscheinlich. Der Gehalt mag nach dieser Bestimmung häufig etwas zu hoch ausfallen, namentlich bei manchen Pflanzensäften. Viele fremde Stoffe lassen sich durch Zusatz von etwas Bleiessig fällen. Dieses leichte und schnelle Verfahren eignet sich daher besonders wohl für technische Zwecke, wo es auf ein rasches, leicht zu erhaltendes Resultat mehr ankommt, als auf absolute Genauigkeit.

Vorstehendes war seit längerer Zeit zur Mittheilung bestimmt, als ich den Aufsatz über „die Bestimmung des Stärkmehls auf nassem Wege“ von H. Schwarz erhielt (siehe diese Annalen Bd. LXX, S. 54). Herr Schwarz nimmt zu dieser eine ähnliche Kupferlösung, wie die beschriebene; seine Resultate weichen aber insofern ab, dafs nach ihm durch 1 Gramm in Zucker verwandelte Stärke nur 3 Grm. Kupfervitriol reducirt werden, oder 162 Stärke entsprechen 486 Kupfervitriol, d. i. $\frac{486}{124{,}75}$ = 3,9 oder nahe 4 Aeq. des letztern, — 1 Gewichtstheil Stärkezucker würde demnach nur 2,7 Gewichtstheile Kupfervitriol reduciren, während ich immer bei meinen Ver-

suchen durch die angegebene Zuckermenge 6,9 Theile des Vitriols reducirte. Diese Differenzen machten es nöthig, die Versuche des Herrn Schwarz zu wiederholen; die nach seiner Vorschrift bereitete Kupferlösung, die den Vorzug hat, dafs sie weniger kaustische Lauge und weinsaures Kali enthält, als die oben beschriebene, zersetzt sich am Sonnenlicht augenblicklich, im Tageslicht nach einiger Zeit, beim Erwärmen auf dem Wasserbad rasch unter Abscheidung von Kupferoxydul. Es schien mir am richtigsten, sie dadurch zu prüfen, dafs ich sie mit weniger reinem Traubenzucker, als zur vollständigen Zersetzung nöthig ist, versetzte und die Menge des gebildeten Kupferoxyduls bestimmte. Bei mehreren solchen Versuchen, welche ich anstellen liefs, wurden auf 0,180 Grm. reinen Harnzucker 0,420 bis 0,470 Grm. Kupferoxyd erhalten, während aus der oben beschriebenen Lösung 0,397 Grm. erhalten wurden, nach der Angabe von Schwarz aber nur 0,159 Grm. Oxyd hätten erhalten werden sollen. Dafs bei den mit reinem Traubenzucker angestellten Versuchen mehr Kupferoxyd erhalten wurde, als hätte erhalten werden sollen, liegt vielleicht daran, dafs sich ein Theil des Kupferoxyduls schon durch die blofse Erwärmung reducirte; dafs Schwarz viel weniger Kupfer reducirt, mag vielleicht in der unvollständigen Umwandlung des Stärkmehls in Zucker liegen; jedenfalls werde ich, sobald wie möglich, noch weitere Versuche hierüber machen.

Analytische Untersuchung der in der Porcellanmalerei angewandten rothen Schmelzfarben;

von *Salvétat* *),

Chemiker an der Porcellanfabrik zu Sèvres.

Die für die Porcellanmalerei so wichtigen rothen Farben werden aus Eisenoxyd dargestellt, welches je nach dem beabsichtigten Ton einer verschiedenen Temperatur ausgesetzt werden mufs, wodurch dasselbe eine zwischen orangeroth bis tief violettroth wechselnde Farbe erhält. Das Oxyd, welches den gewünschten Ton besitzt, wird mit seinem dreifachen Gewicht eines Flusses vermengt, welcher aus 1 Thl. Borax, 2 Thln. Sand, und 6 Thln. Mennige besteht. Trotz der Einfachheit dieser Vorschriften werden die rothen Schmelzfarben zu den, in der gewünschten Qualität am schwierigsten zu erhaltenden Farben gerechnet.

Die ersten rothen Schmelzfarben von guter Qualität wurden von Dihl dargestellt, der sie aus einem Oxyd gewann, welches er, wie man sagt, aus Preufsen erhielt; ein Pariser Chemiker, Bourgeois, bereitete gleichfalls solche von grofser Schönheit, aber die berühmtesten rühren von Pannetier her und diese werden von den Malern allen anderen vorgezogen.

Die Reihe der rothen Schmelzfarben Pannetier's umfafst elf Nuançen, welche sich von Orange bis zu Grau in folgender Ordnung an einander reihen :

*) Auszug aus Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXVII, p. 333.

		Nomenclatur von Sèvres	
Orange		Nro. 55	Rouge orangé
Roth	Nro. 1	Nro. 56	„ capucine
„	Nro. 2	Nro. 58	„ sanguin
„	Nro. 3	Nro. 62	„ de chair
„	Nro. 4	Nro. 63	„ carminé
„	Nro. 5	Nro. 64	„ laqueux
Violett	Nro. 6	Nro. 66	„ violâtre pâle
„	Nro. 7	Nro. 66 A	„ „
„	Nro. 8	Nro. 66 B	„ „ foncé
„	Nro. 9	Nro. 66 C	„ „ très foncé
Grau	Nro. 10	Nro. 66 D	Gris de fer.

Salvétat hat diese verschiedenen Schmelzfarben Pannetier's analysirt und hierdurch die rothen Farben der Manufactur zu Sèvres wesentlich zu verbessern gewufst.

Die Analyse derselben wurde entweder nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Natron oder auch nach Behandlung mit Flufssäure ausgeführt. Das Blei wurde aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und als schwefelsaures Bleioxyd gewogen. Eisen, Zink und Thonerde wurden durch Schwefelammonium gefällt und nach dem Wiederauflösen in Salzsäure durch Ammoniak getrennt. Der Ammoniakniederschlag gab an Kali meistens nur eine Spur von Thonerde ab. Die Kieselerde wurde theils direct, theils aus dem Verlust bestimmt; in letzterem Falle wurde der Gehalt an Natron ausgemittelt und aus ihm die Menge von Borax berechnet.

Folgende Tabelle enthält die Resultate der Analysen auf 100 Theile berechnet :

	Kiesel-erde	Bleioxyd	Borax	Eisen-oxyd	Zink-oxyd	Thonerde	Mangan-oxyd
Orange	17,48	51,54	13,08	14,10	3,80	Spuren	„
Roth Nro. 1 . .	16,60	50,39	12,51	20,50	„	Spuren	„
„ Nro. 2 . .	16,90	49,51	13,39	19,70	„	0,50	„
„ Nro. 3 . .	16,60	49,18	14,22	20,00	„	Spuren	„
„ Nro. 4 . .	16,30	50,02	13,68	20,00	„	Spuren	„
„ Nro. 5 . .	16,40	49,44	15,96	18,20	„	Spuren	„
Violett Nro. 6 . .	16,85	50,66	12,66	19,83	„	Spuren	„
„ Nro. 7 . .	16,39	50,52	12,01	21,08	„	Spuren	„
„ Nro. 8 . .	16,56	50,09	15,36	17,99 u. Manganoxyd	„	Spuren	„
„ Nro. 9 . .	16,40	50,60	12,14	18,71	„	Spuren	2,15
Eisengrau Nro. 10	17,09	47,30	17,01	18,60 u. Manganoxyd	„	Spuren	„

Wie man sieht, enthalten die Farben Pannetier's nahezu dieselben Elemente in annähernd demselben Gewichtsverhältnifs, besonders wenn man bei jeder Farbe Eisenoxyd, Thonerde, Zinkoxyd und Manganoxyd addirt. Diese mittlere Zusammensetzung stimmt mit folgendem Verhältnifs nahe überein:

	Mittleres Verhältnifs		Berechnetes Verhältnifs		
Kieselerde	1 16,72		1 16,85		
Bleioxyd	3 49,93	80,47	3 50,55	80	4 Flufs
Borax	¾ 13,82		¾ 12,60		
$Fe_2O_3, Mn_2O_3, Al_2O_3, ZnO$	— 19,53	19,53	„ 20,00	20	1 Oxyd
	100,00	100,00	100,00	100	5.

Die rothen Schmelzfarben Pannetier's sind, wie man hieraus ersieht, aus zwei Gründen leichter schmelzbar, als die der anderen Chemiker; sie enthalten nämlich einen leichter schmelzbaren Flufs, als die letzteren (welche auf 1 Kieselerde, 3 Bleioxyd nur ½ Borax nehmen) und zugleich weniger Farbkörper (die gewöhnlichen Schmelzfarben enthalten auf 3 Thle. Flufs 1 Thl. Oxyd). Das reine Eisenoxyd kann, je nach der Stärke des Feuers, welchem es ausgesetzt war, eine von Roth Nro. 1 bis Violett Nro. 7 gehende Farbe geben, zur Gewinnung einer orangenen Farbe mufs man Zinkoxyd zusetzen, sowie die dunkleren violetten Farben eine zunehmende Menge von Manganoxyd erfordern. Salvétat stellte nach folgender Methode

eine dem Orange von Pannetier gleichkommende Schmelzfarbe dar: Man löst 10 metallisches Eisen und 5 destillirtes Zink in Salzsäure, fällt die vermischten Lösungen mit kohlensaurem Natron und wäscht den Niederschlag aus, den man nicht eher trocknet, bis durch den Sauerstoff der Luft das Eisen in Oxyd übergegangen ist. Man trocknet hierauf und setzt die Oxyde einer dunkeln Rothglühhitze aus. Sie werden hierauf mit einem gleichen Gewicht von Roth Nro. 1 (Pannetier) vermengt und auf 100 Thle. der Oxyde 475 des oben angeführten Flusses genommen.

Das Eisenoxyd zu Roth Nro. 1 wird durch Rösten von schwefelsaurem Eisenoxydul bei möglichst niederer Temperatur gewonnen; es mufs indessen seine Nuançe bei etwa 800° C. noch behalten. Man wäscht es mit heifsem Wasser aus und trocknet es. Alle folgenden Nuançen, bis auf die dunkeln violetten, werden dadurch erhalten, dafs man dieses Eisenoxyd einer immer intensiveren Hitze aussetzt. Ueber die Art der Einmengung des Mangans will Salvétat später nähere Mittheilungen machen. Bei diesem Glühen der Oxyde ist es zur Erreichung einer gleichmäfsigen Farbe anzurathen, nur kleine Mengen auf einmal zu behandeln und die Masse fortwährend umzurühren. Hat die Temperatur eine hinlängliche Zeit angehalten, so unterbricht man die Operation.

Die Thonerde ist bei den Schmelzfarben ohne Einflufs; die 4 bis 5 pC. Thonerde enthaltenden Schmelzfarben von Bourgeois zeigten nach dem Einbrennen keinen Unterschied von den thonerdefreien.

Bemerkungen über die Löthrohrreactionen von Baryt, Strontian etc.;

von Dr. *Sheridan Muspratt.*

Strontian und Baryt wurden früher für identisch gehalten, bis Crawford und Sulzer eine Verschiedenheit nachwiesen und Hope und Klaproth vor etwa 60 Jahren die Existenz einer von Baryt verschiedenen Erde darlegten. Obgleich diese Erden schon seit so langer Zeit bekannt sind, so kennt man doch das Verhalten derselben vor dem Löthrohr und das ihrer Salze noch nicht sehr genau. In verschiedenen chemischen Lehrbüchern finde ich angegeben: „Strontiansalze geben der Flamme eine carmoisinrothe Farbe.“ Hr. Noad sagt in seiner „Chemical Manipulation and Analysis“, dafs schwefelsaurer Strontian vor dem Löthrohr zu einer durchscheinenden Masse schmilzt und die äufsere Flamme carminroth färbt. Diese Reaction konnte in meinem Laboratorium nicht erhalten werden; denn wenn ich ein unlösliches Strontiansalz, z. B. schwefelsauren Strontian, gab, so wurde die Basis stets mit Kalk verwechselt, indem dasselbe eine gelblich-rothe Flamme und ein starkes Erglühen zeigte. Ich habe kürzlich verschiedene Versuche in der Absicht angestellt, genügende Löthrohrreactionen in Beziehung auf Strontian und dessen Salze zu erhalten. Robert Kane bemerkt in der zweiten Auflage seiner »Elements of Chemistry«, dafs Strontian von Baryt durch eine stark carmoisinrothe Färbung der Löthrohrflamme unterschieden wird. Kaustisches Strontian, wasserfrei oder als Hydrat, zeigt nicht die geringste characteristische Wirkung auf die Flamme des Löthrohrs und nur die in Wasser löslichen Salze färben die Flamme schön carmoisinroth. Schwefelsaurer, phosphorsaurer oder kohlensaurer Strontian färben unter keinen Umständen die Spitze der Löthrohrflamme. Selbst trocknes Chlorstrontium theilt der

Flamme des Löthrohrs keine carminrothe Farbe mit; befeuchtet man es aber mit Wasser und bringt es so an die Spitze der Löthrohrflamme, so durchdringt die ganze Flamme eine intensiv carminrothe Färbung, welche nach Verdampfung des Wassers wieder verschwindet.

Kausticher Baryt giebt der Flamme eine gelbliche Färbung, Chlorbarium, salpetersaurer und besonders essigsaurer Baryt färben die ganze Flamme schön zeisiggrün. Vermischt man gleiche Gewichte von Chlorbarium und salpetersaurem Strontian, so überwiegt die Strontianreaction. Essigsaurer Baryt und salpetersaurer Strontian verpuffen zusammen und geben eine grünlich-gelbe Flamme, durch welche die Gegenwart von Strontian durchaus nicht angedeutet wird. Dieses beweist, dafs der essigsaure Baryt, wie oben schon angeführt wurde, eine entschiedenere Reaction besitzt, als irgend ein anderes Salz dieser Erde. Getrockneter essigsaurer Strontian giebt keine characteristische Reaction, aber mit wenigen Tropfen Wasser zu einem Teig geknetet, färbt es die Spitze der blauen Flamme prächtig carmoisinroth. Ein Zusatz von Chlorbarium zu Chlorstrontium verhindert nicht die Reaction des letzteren. Hat man ein Gemenge von Chlorbarium, Chlorstrontium und Chlorcalcium, so ist *nur* die Carminflamme bemerklich. Die geringste Spur von Natron oder eines Salzes dieser Basis verhindert die Strontianreaction, indem das intensive Gelb des Natrons die ganze Flamme durchdringt. In Wasser lösliche Strontiansalze, mit einem Kalisalze vermischt, geben schwache Andeutungen von beiden Basen; die Carminfarbe wird an der Flamme gesehen und der violette Schein an der Probe. Zum Schlufs bemerke ich, dafs dem Löthrohr bis jetzt nicht genug Aufmerksamkeit geschenkt wurde; ich sehe indessen mit Freuden, dafs es mit jedem Tag mehr geschätzt wird, weil es so characteristische Resultate giebt. Es verlangt viel Uebung in seinem Gebrauch, um einige Metalle zu entdecken, aber ich bin überzeugt, dafs ein gewandter Löth-

rohrblaser häufig bei der vorläufigen Untersuchung Stoffe finden wird, welche ihm auf nassem Wege entgangen wären. Das Löthrohr war in der That dem analytischen Chemiker Alles, und selbst mehr noch, als das Mikroscop dem Forscher in der Naturgeschichte.

Ueber kohlensaure Thonerde;
von Dr. *Sheridan Muspratt.*

In den meisten chemischen Lehrbüchern finden wir folgende Stelle : „Wenn man zu einem Thonerdesalz ein kohlensaures Alkali setzt, so entweicht Kohlensäure und der Niederschlag ist Thonerdehydrat HO, $Al_2 O_3$." Auf mein Ersuchen hat Hr. Joseph Danson den durch kohlensaures Ammoniak in reiner Alaunlösung erzeugten Niederschlag untersucht. Der Niederschlag wurde so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis weder im Rückstand auf dem Filter, noch in der Lösung Ammoniak entdeckt werden konnte. Die Substanz wurde sorgfältig im Vacuum getrocknet. Nach Verlauf von drei Wochen stellte es ein voluminöses, leichtes, feines, schneeartiges Pulver dar, welches folgende Resultate gab :

0,1600 Grm. gaben in Will's Apparat 0,0195 Kohlensäure.
0,1450 „ „ 0,0650 Thonerde.

In 100 Theilen :

		berechnet		gefunden
3 Aeq.	Thonerde	153	44,86	44,82
2 „	Kohlensäure	44	12,91	12,19
16 „	Wasser	144	42,23	„
		341.		

Gmelin erwähnt eines kohlensauren Chromoxyds von der Formel : $Cr_2 O_3$, 3 CO_2 + 3 aq.

Ausgegeben den 1. December 1849.

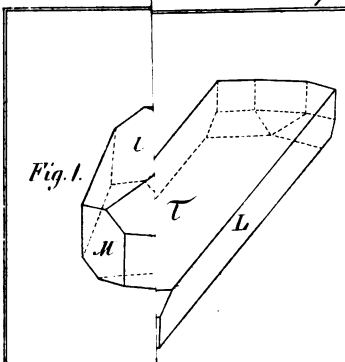


Fig. 1.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXII. Bandes zweites Heft.

Jahresbericht

zur Ergänzung der im Jahr 1849 in den Annalen erschienenen Abhandlungen und Entdeckungen im Gebiete der Physik, Chemie und Pharmacie.

A. Physik.

Durchgang des Wasserstoffgases durch starre Körper.

Es ist bekannt, dafs ein durch ein Capillarröhrchen austretender Strom von Wasserstoff durch ein, einige Millimeter vor die Oeffnung gehaltenes Blatt Papier durchgeht, als ob diefs Papier nicht vorhanden wäre, und diefs bei einem Drucke von nicht mehr als 10 bis 12 CM. Wasser. Der Strom behält seine Form, kann hinter dem Papier angezündet werden und bringt selbst in einer Entfernung von mehren Centim. von der Oeffnung noch einen Platinschwamm zum Glühen. — Louyet *) hat bemerkt, dafs der Wasserstoffstrom auch durch Blattgold und Blattsilber dringt. Ein Platinschwamm in mehre Lagen Gold- oder Silberblättchen eingehüllt, wird im Gasstrom glühend und

*) Bull. de l'acad. roy. de Belg. 1848; II, 297. — Inst. 1849, 7.

die Metalle haften an ihm. Auch durch eine dünne Haut von Gutta-Percha, wie man sie aus der Chloroformlösung erhält, geht der Strom, dagegen nicht merklich durch die dünne Glashaut, welche man durch Aufblasen einer Glaskugel darstellt. — Mit einer Döbereinerschen Zündmaschine lassen sich diese Versuche leicht wiederholen.

Ueber latente Schmelzwärme.

Es ist bereits in diesen Annalen *) über die Bemühungen Person's, einen Zusammenhang zwischen der specifischen Wärme der Körper in flüssigem (C) und festem (c) Zustande und ihrer latenten Schmelzwärme (L) aufzufinden, berichtet worden. Ist T die Schmelztemperatur, so fand Person, dafs für viele Körper die Formel:

$$L = (160^{\circ} + T)(C - c)$$

anwendbar sey. Er glaubte hieraus schliefsen zu dürfen, dafs der absolute Nullpunkt der Wärme — 160° entspreche, und die latente Schmelzwärme nichts anders sey, als der ganze Unterschied der Wärmemengen, welche der Körper im flüssigen und im starren Zustande zwischen — 160° und T enthalte. Da nämlich Körper weit unter ihrem gewöhnlichen Schmelzpunkt flüssig erhalten werden können, so nimmt Person das Festwerden überhaupt als eine Erscheinung an, die mit der Temperatur in keinem nothwendigen Zusammenhange stehe. — Es ist auch bereits erwähnt worden**), dafs und wie Person die Schmelzwärme als eine, mit der Temperatur, bei welcher zufällig die Erstarrung eintritt, veränderliche Gröfse angesehen

*) LXIV, 179 und LXVIII, 180.

**) LXIV, 181.

wissen will. — In späteren Arbeiten hat Person *) den Schmelzpunkt des Cadmiums = 320°,7 Luftthermom., seine latente Schmelzwärme = 13,58; die des Silbers = 24,07 gefunden. Er hat ferner die Gültigkeit seiner Formel für einige Körper durch noch schärfere Messung der hierher gehörigen Gröfsen nachgewiesen **). Er fand;

	Spec. Wärme im starren Zustand	Spec. Wärme im flüssigen Zustand	Temperaturgrenzen	Schmelzpunkt	Schmelzwärme beobachtet	Schmelzwärme berechnet
Eis	0,5017	—	—	—	—	—
Phosphor	0,1788	0,2045	— 21° u. + 7° starr	44°,2	5,0	5,2
Schwefel	0,2	0,234	120 u. 150° flüss.	115°	9,37	9,35
Salpeters. Natron	—	0,413	320 u. 430° flüss.	310°,5	62,975	63,4
Salpeters. Kali	—	0,33186	350 u. 435° flüss.	339°,0	47,371	46,5

Weiter giebt Person ***) als neue Bestätigung seiner Formel die Wärmemengen, welche nöthig sind, um 1 Grm. der folgenden Salze zu schmelzen:

	beobachtet	nach der Formel
Chlorcalcium	40,7	39,6
Phosphorsaures Natron	66,8	66,4.

Das im phosphors. Natron enthaltene feste Wasser hat nach Person sehr nahe die nämliche spec. Wärme und dieselbe Schmelzwärme wie das Eis, so dafs in 1 Kilogr. des Salzes 626 Grm. Eis enthalten sind, welche erst bei 36° schmelzen. Eine Mengung dieses Salzes mit Chlorcalcium bietet daher eine vorzügliche Kältemischung dar. 80 Grm. Chlorcalcium mit 100 Grm. phosphors. Natron bei 20° gemengt, kühlen das Thermometer auf — 29°, also um 49° ab. — Eine Verbindung von 1 Atom salpeters. Kali's mit 1 Atom salpeters. Natron schmilzt bei 222°, der Schmelzpunkt des ersten Salzes ist also in der Verbindung um 114°, der des andern um 86° erniedrigt. Hiermit mufs der Formel zufolge eine beträchtliche

*) Ann. chim. phys. [3] XXIV, 265.

**) Ann. chim. phys. [3] XXI, 295.

***) Compt. rend. XXIX, 300.

Verminderung der Schmelzwärme verbunden seyn. Der Versuch bestätigt diefs vollkommen, sowie auch das Doppelsalz, ohne Rücksicht auf seine Zusammensetzung betrachtet, der Formel Genüge thut.

In einer weiteren Abhandlung *) macht Person die Bemerkung, dafs das Verhältnifs der in verschiedenen Körpern bei der nämlichen Temperatur enthaltenen Wärmemengen annähernd durch das Verhältnifs ihrer spec. Wärmen gegeben sey, und dafs diefs genau der Fall seyn würde, wenn das Verhältnifs der spec. Wärmen nicht selbst mit der Temperatur veränderlich sey. — Wenn aufser dem Verhältnifs der in zwei Körpern enthaltenen Wärmemengen auch der Unterschied derselben bekannt ist, so kann man jene Mengen berechnen. Sind z. B. die bei 0° in Eis und Wasser enthaltenen Wärmemengen W und W', so hat man $\frac{W}{W'}=\frac{0{,}504}{1}$; $W'-W=79{,}2$ daher $W=80$; $W'=160$. Demnach ist die in beiden Körpern enthaltene Menge Wärme gleich 160mal der spec. Wärme und müfste daher durch Erkalten auf — 160° gänzlich abgegeben werden.

Bezüglich der Metalllegirungen sind bereits früher hierhergehörige Ansichten Person's **) mitgetheilt worden. Er hat seitdem noch einige weitere Bemerkungen gemacht ***). — Bei Mischung geschmolzener Metalle, wie z. B. von Wismuth mit Blei findet nach Person Temperaturerhöhung statt, was er daraus ableitet, dafs die Legirung in geschmolzenem Zustande weniger Wärme enthalte, als die geschmolzenen Bestandtheile bei gleicher Temperatur. Um 1 Grm. $Pb_2\,Bi_3$ von 20° auf 330° zu erwärmen, werden 15,748 Wärmeeinheiten erfordert,

*) Ann. chim. phys. [3] XXIV, 129.

**) Diese Annalen Bd. LXIV, S. 181.

***) Ann. chim. phys. [3] XXIV, 129; Compt. rend. XXV, 444.

für die nämliche Temperaturerhöhung der gesonderten Bestandtheile dagegen 19,57 Wärmeeinheiten. Der Unterschied von 3,82 Wärmeeinheiten wird demnach beim Uebergang der Bestandtheile in die Legirung frei.

Ferner findet Person, dafs diejenigen Legirungen, welche keinen Ausscheidepunkt haben, so dafs sie erst zum einen, dann zum andern Theil fest werden, sondern welche auf einmal ganz erstarren, noch unterhalb der Erstarrungstemperatur Wärme entbinden und eine Zersetzung erleiden. Die Legirung $Bi_3 Pb_2 Sn_3$ kühlt sich nach dem Erstarren bis 57° stetig ab, hier aber wird das Thermometer stationär, die Legirung dehnt sich aus, so dafs sie die Wände des Gefäfses sprengt, worin sie enthalten ist. — Von 95° auf 25° abgekühlt, giebt sie eine spec. Wärme $c = 0{,}1054$, dagegen von 23° auf 95° erhitzt findet man c nur $= 0{,}0710$. — Die nämliche Legirung hat eine latente Schmelzwärme 4,50 und entbindet nach dem Erstarren bei der Zersetzung noch 3,15 Wärmeeinheiten; für die Legirung $Bi_2 Pb Sn_2$ sind diese Gröfsen resp. 4,69 und 2,8.

Wie bereits früher angeführt wurde *), pafst die Person'sche Formel nicht für die Metalle und Person hatte, um die allgemeine Gültigkeit der letztern zu retten, zu der unwahrscheinlichen Annahme gegriffen, dafs die spec. Wärme der Metalle, wenn man sich dieselbe noch unterhalb der Erstarrungstemperatur flüssig denke, gröfser sey, nicht blos als die spec. Wärme der starren Metalle bei gleicher Temperatur, sondern selbst gröfser als die der flüssigen Metalle über dem Schmelzpunkt. — Er hat jedoch unterdessen eine neue Entdeckung gemacht **), welche seine Ansichten etwas modificirte. Er fand, dafs zwischen dem Elasticitätscoëfficienten einiger Metalle und ihren Schmelzwärmen eine Proportionalität bestehe,

*) Diese Annalen Bd. LXIV, S. 181.

**) Ann. chim. phys. XXIV, 265.

welche noch vollständiger werden müsse, wenn man den Elasticitätscoëfficienten eine Function derselben substituire, welche die Arbeit ausdrückt, die erfordert wird, um die Cohäsion der Moleküle in der Gewichtseinheit soweit zu ändern, als dieß bei dem Uebergang aus dem starren in den flüssigen Zustand geschieht. — Durch Betrachtungen, welche nicht ganz ohne willkürliche Voraussetzungen sind, gelangt Person zu der Formel $q\left(1+\frac{2}{\sqrt{p}}\right) : q'\left(1+\frac{2}{\sqrt{p'}}\right) = l : l'$, worin p das spec. Gewicht, q den Elasticitätscoëfficienten, und l die latente Schmelzwärme bedeutet. — Die Formel bestätigt sich für Zink und Blei, Zinn und Blei, Zink und d'Arcet'sche Legirung, sowie für Cadmium und Silber.

Um das Verhalten von Metallen und nichtmetallischen Körpern durch *eine* Formel wieder zu geben, setzt Person daher *) die Schmelzwärme im Allgemeinen zwei Gliedern gleich. Das erste, proportional dem Unterschied der spec. Wärme im festen und tropfbarflüssigen Zustand, ist für die Metalle nahe gleich Null, weil der genannte Unterschied hier verschwindend ist, während das zweite Glied, proportional dem Elasticitätscoëfficienten, in diesem Falle von merklichem Werthe ist. Bei den nichtmetallischen Körpern tritt gerade das Umgekehrte ein, da diese einen höchst unbedeutenden Elasticitätscoëfficienten haben. Doch giebt es auch Substanzen, für welche beide Glieder gleichzeitig in Geltung treten, wie z. B. für das Brom, dessen Schmelzwärme nach der Formel, mit Zuziehung von Wertheim's Messung des Elasticitätscoëfficienten und Pierre's Dichtigkeitsbestimmung = 16,5 gefunden wird, während Regnault dieselbe = 16,2 gemessen hat. Die Bedeutung der beiden Glieder ist klar. Die Schmelzwärme besteht

*) Compt. rend. XXIX, 300.

aus zwei Theilen; der eine dient die Moleküle von einander zu trennen, er hängt von der Zähigkeit ab, welche nahezu durch den Elasticitätscoëfficienten gemessen wird. Der zweite Theil dient, die Moleküle, welche durch den ersten getrennt sind, zu verändern, oder noch weiter zu theilen, ein Vorgang, wobei die spec. Wärme beträchtlich, selbst bis zum Doppelten erhöht wird, wie z. B. beim Wasser. Die Menge der hierbei aufgewendeten Wärme scheint jener Zunahme proportional zu seyn.

Am Schlusse seiner Mittheilung giebt Person noch eine Methode an, welche dazu dienen kann, den Wärmeverlust des Kalorimeters zu verhindern. Man soll zu diesem Ende den Kalorimeter mit einer Wasserschicht umgeben, deren Temperatur nach belieben so geändert werden kann, dafs ein Differenzialthermometer, dessen eine Kugel in die Wasserschicht taucht, während die andere im Kalorimeter sich befindet, einen unveränderlichen Stand behauptet. Man erreicht diesen Zweck, indem man ein grofses Gefäfs mit kaltem oder warmem Wasser anwendet, welches mit einer Kurbel beliebig gehoben oder gesenkt werden kann, so dafs es die den Kalorimeter zunächst umgebende Wasserhülle mehr oder weniger einschliefst.

Specifische Wärme des Kaliums, des Bleis, des starren Quecksilbers und Broms *).

Die Anomalien, welche das Dulong-Petit'sche Gesetz, wonach die spec. Wärme der einfachen Körper sich umgekehrt verhalte, wie deren Atomgewichte, noch beschränkten, sind

*) Compt. rend. XXVIII, 325; Annal. chim. phys. [3] XXVI, 260 und 268.

zum grofsen Theil verschwunden, seitdem Regnault die spec. Wärmen genauer bestimmt hat; kleinere Abweichungen finden ihre Erklärung in dem Umstand, dafs es noch nicht gelungen ist, die Wärmecapacität von gewissen Elementen zu sondern, die ihr nicht angehören, wie z. B. die latente Ausdehnungswärme und ein Theil der latenten Schmelzwärme, welche letztere die Körper schon weit vor ihrer eigentlichen Schmelztemperatur zu absorbiren beginnen.

Drei Körper aber boten auffallende Abweichungen dar: das *Uran*, das *Silber* und die *Kohle*.

Peligot's Versuche haben dargethan, dafs der früher für *Uran* gehaltene Körper ein Oxyd war, aus welchem dieser Chemiker das wahre Metall isolirte. Für das *Silber* giebt das Gesetz der spec. Wärme nur ein halb so grofses Aequivalent, als das seither gebrauchte, so dafs das Silberoxyd die Formel $Ag_2 O$ erhält. Für diese Formel sprechen aufserdem noch die Isomorphie des Schwefelsilbers und Chlorsilbers mit dem Schwefelkupfer und Chlorkupfer, $Cu_2 S$ und $Cu_2 Cl$, sowie der Umstand, dafs kein Silbersalz mit dem entsprechenden Salze eines Oxyds von der Formel RO isomorph ist.

Die *Kohle* hat in verschiedenen Cohäsionszuständen sehr ungleiche Wärmecapacitäten. Die spec. Wärme, welche sich auf 1 Aequivalent bezieht, gehört wohl der Modification an, in welcher die Kohle am Meisten aufgelockert ist, wie diejenige, welche aus organischer Substanz durch Hitze gewonnen wird. Aus dieser Wärmecapacität berechnet man aber nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze das Aequivalent 150, also das Doppelte des gewöhnlich gebrauchten. Regnault führt an, dafs für die Verdoppelung des Kohlenäquivalentes ein sehr gewichtiger chemischer Grund spreche, der Umstand nämlich, dafs die Zahl der Aequivalente des Kohlenstoffs in allen Substanzen organischen Ursprungs eine gerade ist. Man habe keinen Grund, dem Kohlenoxyd eher die Formel CO als die $C_2 O_2$ zu geben, und

die Anomalie bei der Kohlensäure verschwinde, wenn man die seither als Bicarbonate betrachteten Verbindungen künftig als die neutralen Salze betrachte.

Für die chemischen Verbindungen gilt ein dem Dulong-Petit'schen ähnliches Gesetz innerhalb der nämlichen Grenzen; es heifst: die spec. Wärmen der zusammengesetzten Körper, welche ähnliche chemische Formeln haben, stehen im umgekehrten Verhältnisse der Aequivalente.

Die Silberverbindungen entsprechen jedoch diesem Gesetze erst dann, wenn man dem Silberoxyd die Formel $Ag_2 O$ giebt. Man hat also hiermit einen neuen Grund für die Halbirung des Silberatoms.

Die Salze von Kali und Natron fügen sich dem obigen Gesetze nur dann, wenn man die Formeln $Ka_2 O$ und $Na_2 O$ an die Stelle der seither gebräuchlichen KaO und NaO setzt. — In der That ist kein alkalisches Salz dem entsprechenden eines Oxyds von der Formel RO isomorph, und niemals ersetzen die Alkalien solche Oxyde in unbestimmten Verhältnissen. Endlich besitzt das schwefelsaure Silberoxyd nach Mitscherlich die nämliche Krystallform, wie das wasserfreie schwefelsaure Natron.

Um die Aequivalente der Alkalimetalle mit Hülfe des Dulong-Petit'schen Gesetzes zu bestimmen, liefs Regnault Kalium in starrer Kohlensäure erkalten und bestimmte dann die Temperaturerniedrigung, die es in einer gewissen Menge in einem Kalorimeter enthaltenen Naphta hervorbrachte. Indem er dann mit einem bekannten Gewichte Blei ähnliche Versuche anstellte, fand er das Verhältnifs der spec. Wärme beider Körper in drei Versuchen:

5,83 5,77 5,40.

Die beiden ersten Zahlen sind zu grofs, weil am Kalium eine geringe Menge starrer Kohlensäure haften geblieben war; die dritte Zahl ist aber wenig mehr als das Doppelte des um-

gekehrten Verhältnisses der Aequivalente $\frac{1294,5}{490,0} = 2,64$. Nimmt man das Aequivalent des Kaliums dagegen nur halb so grofs, so erhält man die spec. Wärme 5,29 nahe übereinstimmend mit der beobachteten.

Um sich zu überzeugen, dafs die angewendete Methode der Messung der spec. Wärme des Kaliums keine bedeutenden Unsicherheiten darbiete, unterwarf Regnault den Phosphor der nämlichen Behandlung und fand zwischen — 78° und + 10° die spec. Wärme $s = 0,174$. Person fand zwischen — 21° und + 7°, $s = 0,1788$; Regnault zwischen + 10° und + 30°, wo der Phosphor sich schon bedeutend erweicht, $s = 0,1887$. — Für Bis fand Regnault nach der nämlichen Methode zwischen — 78° und 0° $s = 0,474$, während Person und Desains zwischen — 20° und 0° $s = 0,304$ gefunden haben.

Vergleicht man mit der spec. Wärme des starren Phosphors die des flüssigen, nach Desains, zwischen + 45° und + 50°, $s = 0,2006$; nach Person, zwischen + 44°,2 und 51°, $s = 0,2045$, so bemerkt man nur einen geringen Unterschied. Aehnlich mufs es sich mit der spec. Wärme des starren und flüssigen Quecksilbers verhalten, da das Product der letzteren Zahl mit dem Aequivalent des Quecksilbers = 42,1 noch innerhalb der für diese Producte zulässig erkannten Grenzen liegt. — Die von Andrew's *) gefundene spec. Wärme des flüssigen Broms, zwischen + 10° und + 50°, $s = 0,107$ giebt dagegen mit dem Aequivalent 489,1 multiplicirt zum Product 52,3, einen viel zu grofsen Werth. Da das Brom bei 50° schon seinem Siedepunkt nahe ist, so kann man für das starre Brom eine kleinere spec. Wärme, also auch ein Product mit

*) Diese Annalen Bd. LXVIII, S. 179.

der Aequivalentzahl erwarten, welches dem Dulong-Petit'schen Gesetze genügt.

Regnault maſs die spec. Wärme des starren Quecksilbers, indem er eine etwa 210 Grm. Quecksilber enthaltende Glaskugel in starrer Kohlensäure erkaltete und sodann in einem Wasserkalorimeter so lange hin- und herbewegte, bis sie mit dem in einem dünnwandigen Glasgefäſse enthaltenen Wasser einerlei Temperatur angenommen hatte. Die Wärme, welche das Quecksilber beim Schmelzen verschluckt, ferner die, welche es aufnimmt, indem es sich von seinem Schmelzpunkte bis zur Endtemperatur erwärmt, und endlich diejenige, welche die Glaskugel aufnimmt, wurde an dem ganzen Wärmeverlust des Kalorimeters in Abzug gebracht und es ergab sich dann die spec. Wärme des starren Quecksilbers zwischen — 77°,75 und — 40° im Mittel aus zwei Versuchen, welche nur um $\frac{1}{50}$ des ganzen Werthes von einander abweichen = 0,03192, ein Werth, welcher merklich kleiner ist, als 0,03332, die spec. Wärme des flüssigen Quecksilbers.

Die spec. Wärme des Bleis fand Regnault zwischen — 77°,75 und + 10° s = 0,03065, während er sie zwischen + 10° und + 100° = 0,0314 gefunden hatte.

Die spec. Wärme des Broms maſs Regnault, indem er kleine Glaskugeln, welche das eine Mal 40 Grm., das andere Mal 45,5 Grm. Brom hielten, entweder mit einem Bade von heiſsem Wasser, oder mit einer Kältemischung von Eis und Chlorcalcium, oder endlich mit starrer Kohlensäure umgab und dann in den Kalorimeter brachte. Es ergab sich

zwischen	9°,83	und	48°,35	0,11094
	10°,74	„	58°,36	0,11294
	— 77°,75	„	— 28°,50	0,08245
	— 77°,75	„	— 22°,26	0,08413
	— 77°,75	„	— 9°,19	0,08700
	— 77°,75	„	— 20°,33	0,08200

im Mittel ergiebt sich also für die spec. Wärme des Broms unter seinem Schmelzpunkt 0,08432 und diefs mit dem Aequivalent multiplicirt giebt 41,2. Das starre Brom leistet demnach dem Gesetz der spec. Wärmen vollkommen Genüge.

Aus den in der Kältemischung angestellten Versuchen, bei welchen das Brom aus dem starren in den flüssigen Zustand überging, kann man die latente Schmelzwärme berechnen, wenn man von der vom Brom überhaupt absorbirten Wärmemenge abzieht: 1) die Wärme, welche das starre Brom von der Anfangstemperatur auf den Schmelzpunkt bringt = 0,08432 (T − 7°,32); 2) die Wärme, welche das flüssige Brom vom Schmelzpunkt auf die Endtemperatur bringt = 0,106 (t′+7°,32). Das Mittel aus 4 Versuchen giebt l = 16,185.

Siedepunkt der Kohlensäure und des Stickstoffoxyduls.

Regnault *) hat wiederholt die Temperatur des Luftthermometers bestimmt, indem der Behälter desselben mit starrer Kohlensäure umgeben war. Er fand — 77°,92; — 77°,75 und — 78°,16. Die letztere Zahl betrachtet Regnault als die richtige Schmelztemperatur, weil bei diesem Versuche allein die Kohlensäure fortwährend dicht um den Behälter des Thermometers gepreſst wurde, während in den beiden vorhergehenden sich durch Verdampfung eine dünne Gashülle um denselben bildete und die Wärmezufuhr durch den Stiel die Temperatur darum etwas erhöhen konnte. Pouillet hatte vor mehren Jahren — 79° C. beobachtet. — In einem Teige aus Kohlensäure und Aether fand Regnault die Temperatur — 78°,26.

*) Compt. rend. XXVIII, 325; Annal. chim. phys. [3] XXVI, 257; Pogg. Annal. LXXVII, 106.

Die stärkere Kältewirkung dieses Teiges beruht also nicht in einer gröfseren Temperaturerniedrigung, sondern allein in einer besseren Leitfähigkeit.

Regnault *) hat den Siedepunkt des Stickstoffoxyduls, welches ihm Dumas mittelst des Natterer'schen Apparates in grofsen Mengen darstellte, unter Anwendung des Luftthermometers in drei verschiedenen Versuchen bestimmt. Diese Versuche sind um so zuverlässiger, als der Siedepunkt des Stickstoffs absolut constant ist, so, dafs er mit der gröfsten Sicherheit als neuer Fixpunkt der Thermometerscale gebraucht werden kann. Bei dem ersten Versuche war das Thermometer mit Luft unter dem Druck der Atmosphäre, bei dem zweiten mit stark verdichteter Luft, bei dem dritten mit Wasserstoffgas gefüllt. Nimmt man den Ausdehnungscoëfficienten in den drei Versuchen $\alpha = 0{,}003665$ an, so ist die Siedetemperatur :

1.	2.	3.
— 87°,904	— 88°,15	— 87°,47.

Nimmt man dagegen, was mit gröfserem Rechte geschieht, den Siedepunkt in den beiden letzten Fällen ebenfalls zu — 87°,904 an, und berechnet den Ausdehnungscoëfficienten, so findet man den der verdichteten Luft zwischen dem Siedepunkt des Stickstoffoxyduls und dem Eispunkt = 0,0036754, den des Wasserstoffgases = 0,0036467.

Schmelzen und Verflüchtigen schwer schmelzbarer Körper.

Despretz **) hat die vereinte Wirkung der drei stärksten Wärmequellen angewendet, um schwer schmelzbare Körper

*) Compt. rend. XXVIII, 325; Annal. chim. phys. [3] XXVI, 259; Pogg. Ann. LXXVII, 107.

**) Compt. rend. XXVIII, 755; XXIX, 48, 545, 709.

zu schmelzen und zu verflüchtigen. Mit der Wirkung des Sonnenlichtes, welches durch eine Ringlinse von 90 CM. Durchmesser concentrirt wurde, verband er die eines Wasserstoffgasgebläses und die einer electrischen Säule zuerst von 185, später von 496 und endlich von 600 Bunsen'schen Elementen, die meist in 4, 6 oder 12 Parallelreihen aufgestellt waren, so dafs sie 124, 100 oder 50 Elemente von 4-, 6- oder 12mal gröfserer Fläche vorstellten. — Es gelang ihm Stäbchen aus verschiedenen Arten von *Kohle* zu erweichen, dafs sie sich krümmten und aneinanderschweifsen liefsen, sie zu schmelzen, so dafs sie sich in kleine Tropfen oder Kügelchen auflösten oder endlich sie zu verflüchtigen. Die Versuche mit Kohle wurden im leeren Raum oder im Stickstoffgase, oft unter höherem Druck, unter Ausschlufs des Wasserstoffgasgebläses, meist nur mit der electrischen Säule allein angestellt. *Silicium* schmolz unter dem Einflufs der Säule von 496 Elementen mit Leichtigkeit in eine an der Oberfläche etwas glasige Kugel zusammen. Der Bruch dieser geschmolzenen Masse ist an einigen Punkten matt, wie Kohle, an andern glasig, wie Anthracit. Sie nimmt durch Reiben mit Smirgel eine Politur wie schwarzes Glas an, sie ritzt das Glas. Das *Bor* ist leichter schmelzbar und flüchtiger, als das Silicium. Die zusammengeschmolzene Kugel ist etwas glasig an der Oberfläche, hat einen körnigen schwarzen Bruch, wie Kohle und besitzt eine geringe Härte. — Das *Titan* verflüchtigte sich bei einem ersten Versuche, welcher im luftleeren Raume angestellt wurde, und bildete einen röthlich-braunen Anflug an dem Porcellandeckel, womit der Tiegel von Zuckerkohle bedeckt war. Nur eine kleine gelblich-weifse Scheibe blieb in diesem Tiegel zurück. Eine ähnliche Scheibe erhielt man bei einem zweiten Versuche, der in Stickstoffgas angestellt wurde; unter ihr lagen noch viele kleine Titankügelchen von blafs-goldgelber Farbe. Diefs ist die eigentliche Farbe des Titans; man erhält sie auch beim Durchschneiden der Platte,

der rauhe Bruch dagegen ist grünlichgelb. Das Titan ritzt den Quarz und Zirkon und ist beinahe so hart, wie Korund. — *Wolfram* gab auf dem Porcellandeckel einen dünnen braunen Anflug und im Tiegel kleine weifsgraue Scheiben. Das Metall nimmt eine sehr gute Politur an, kann jedoch nur mit Diamantstaub polirt werden, sein Bruch ist wie von gutem gehärtetem Stahle; es ritzt Quarz, die Edelsteine und selbst den natürlichen und künstlichen Rubin. Man weifs, dafs ein kleiner Zusatz von Wolfram zu Stahl eine gute Damascener Masse giebt. Despretz glaubt, dafs eine Legirung von Wolfram mit wenig Eisen oder Stahl eine Masse abgeben dürfte, welche vermöge ihrer Härte und Festigkeit die Edelsteine in genauen Instrumenten, wie z. B. in Chronometern, ersetzen könnte. — Weiter ist Despretz der Ansicht, dafs die Anwendung der electrischen Säule in der Technik sich empfehlen dürfte. 80 Grm. Palladium vermochte er mit 600 Elementen in einem Augenblicke zu einer vollkommen homogenen und sehr dehnbaren Masse zusammenzuschmelzen. Defsgleichen wurden 250 Grm. Platinfeilspähne mit Leichtigkeit zusammengeschmolzen.

In der neuesten Mittheilung stellt Despretz die durch äufserst zahlreiche Versuche mit verschiedenen *Kohlenarten* erhaltenen Resultate in folgenden Worten zusammen:

1) Die Kohle verwandelt sich im leeren Raume offenbar in Dampf bei einer Temperatur, welche dieser Körper unter dem Einflufs von 500—600 Bunsen'schen Elementen annimmt, welche in 5—6 Reihen vereinigt sind. In einem Gase erfolgt die Verdampfung langsamer, aber darum nicht weniger vollständig.

2) Bei der Temperatur, welche der Kohle mittelst der electrischen Säule gegeben werden kann, läfst sich dieselbe biegen, schweifsen und schmelzen.

3) Jede Kohle verliert um so mehr von ihrer Härte, je länger sie einer hohen Temperatur ausgesetzt war. Endlich verwandelt sie sich in Graphit.

4) Der reinste Graphit wird allmälig durch die Hitze verflüchtigt; was zurückbleibt, behält immer die Form von Graphit.

5) Der Diamant verwandelt sich in der Hitze einer hinlänglich starken Säule in Graphit, wie jede andere Kohle. Er zerfällt, wie gewöhnliche Kohle, in kleine geschmolzene Kügelchen, wenn er lang genug erhitzt wird.

6) Wenn man die Erfahrungen über Graphitbildung in Hohöfen mit dem Umstande zusammenstellt, dafs der natürliche Graphit hexagonale Form hat, welche mit dem regelmäfsigen Octaëder unverträglich ist, so gelangt man zu der Ansicht, dafs der Diamant nicht das Resultat der Einwirkung heftiger Hitze auf organische oder überhaupt kohlenhaltige Materien ist.

Strahlende Wärme *).

Ein bis jetzt allgemein anerkannter Satz **), dafs die Metalle alle Gattungen von Wärmestrahlen in gleichem Verhältnisse zurückwerfen, hat sich nach neueren Versuchen von Provostaye und Desains ***) als unrichtig erwiesen. Die Strahlen einer Lokatell'schen Lampe wurden bei directer Strahlung oder nach ihrem Durchgang durch Glas von 5^{mm} Dicke, oder durch berufstes Steinsalz, unter einem Winkel von etwa 60° von Metallplatten in folgenden Verhältnissen zurückgeworfen :

*) Diese Annalen LXIV, S. 193.

**) Lamé, cours de phys. 1840, III, 368 und 369; Pèclet, traité de phys. 4me édit. I, 387; Dove, Repert. d. Phys. 1841, IV, 344; Melloni, Ann. chim. phys. [2] LXXV, 371.

***) Compt. rend. XXVIII, 501; Annal. chim. phys. [3] XXVIII, 129; Phil. Mag. XXXIV, 471.

Metalle	directe Strahlung	Strahlung durch Glas	Strahlung durch berufstes Steinsalz
Spiegelmetall	0,835	0,740	0,825
Silber	0,955	0,910	—
Platin	0,790	0,655	0,775.

Platten von Gold und mattem Silber reflectirten die Wärme ebenfalls in sehr ungleichem Verhältnifs, je nachdem diese zuvor durch Glas oder durch Steinsalz gegangen war. — Die Strahlen, welche vorzugsweise durch Glas gehen, werden von den Metallen in geringerem Mafse zurückgeworfen, als andere. — Provostaye und Desains haben diesen Resultaten eine Controle gegeben, indem sie den umgekehrten Versuch anstellten. Sie liefsen die Strahlen der Lokatelli'schen Lampe einmal direct durch Glas gehen, das anderemal, nachdem sie zweimal an parallelen Metallspiegeln reflectirt worden waren. Im ersten Falle wurden 0,44, im zweiten nur 0,33 bis 0,34 der einfallenden Wärme reflectirt.

Durch eine Reihe von Arbeiten französischer und deutscher Physiker ist die Analogie zwischen dem Verhalten der Wärme- und Lichtstrahlen auf das Vollständigste nachgewiesen worden, indem nicht nur die Erscheinungen der Interferenz, der Beugung, Doppelbrechung und Polarisation im Allgemeinen beobachtet, sondern auch gezeigt wurde, dafs diese Erscheinungen den nämlichen Gesetzen unterworfen sind, wie die analogen Lichtphänomene.

Die *Interferenz* der Wärme wurde von Fizeau und Foucault *) in den Spiegelfransen, in den dunkeln Räumen, welche die durch prismatische Zerlegung der Krystallpolarisationsfarben erhaltenen Spectra durchziehen, sowie in den durch einen geradelinigen Rand erzeugten Beugungsfransen nachgewiesen. Zur Beobachtung der natürlich äufserst geringen

*) Compt. rend. XXV, 447 und 485.

Wärmedifferenzen in den Interferenzfransen benutzten die genannten Physiker ein äufserst feines Weingeistthermometer, dessen sphärischer Behälter $1^{mm},1$ Durchmesser hatte und dessen Capillarrohr so fein war, dafs 1° C. noch 8^{mm} Länge einnahm. Bei dem Durchgang durch die mittlere Spiegelfranse und die sie begrenzenden dunkeln Räume beobachtete man 20,9; 35,9; 20,0 Abtheilungen. — Knoblauch *) beobachtete die Beugung der Wärme durch eine feine Spalte, indem er Sonnenlicht mittelst eines Heliostaten und einer cylindrischen Linse auf dieselbe fallen liefs und mittelst einer linearen Thermosäule das Feld hinter der Spalte untersuchte. Das Feld wurde immer gröfser gefunden, als es bei nur geradeliniger Verbreitung der Wärmestrahlen hätte seyn können; und zwar um so gröfser, in je gröfserem Abstand von der Spalte man es untersuchte, je enger der Spalt und je gröfser sein Absand von der Wärmequelle war. — Seebeck **) hat die Frauenhofer'schen Gitterspectra zu ähnlichem Zwecke benutzt. Durch ein $1\frac{1}{4}$ Zoll breite Spalte fiel Sonnenlicht in ein dunkles Zimmer, und wurde in 10 Fufs Abstand mit einem Fernrohr aufgefangen, vor dessen Objectiv ein feines Gitter — 100 Spalten auf 1 Par. Linie — angebracht war. Hinter dem Okular hatte man alsdann in der Mitte ein scharfbegrenztes weifses Feld, davon durch dunkele Räume getrennt die ersten Spectra u. s. w.

Ein Leslie'sches Thermometer, dessen schwarze Kugel zuerst in den mittleren hellen, dann in den dunkeln und endlich in den ersten seitlichen hellen Raum gebracht wurde, zeigte die Werthe 2,05; 0,34; 1,1; ein noch empfindlicheres Thermometer zeigte in einem zweiten Versuche, wo das Licht durch

*) Inst. 1848, 139.

**) Pogg. Ann. LXXVII, 574; aus den Berichten der mathem. Klasse der Königl. Gesellschaft der Wiss. zu Leipzig.

eine Spalte von 1,5 Zoll Breite ging und in 15 Fufs Abstand aufgefangen wurde, die Werthe 7,8; 0,9; 3,0.

Die *Doppelbrechung* der Wärme im Kalkspath folgt, wie Knoblauch *) fand, ganz den nämlichen Gesetzen, wie die des Lichtes. Knoblauch liefs ein Büschel Sonnenstrahlen auf die natürlichen Flächen eines Kalkspathkrystalls fallen und untersuchte die durchgegangenen Strahlen mit einer Thermosäule, deren Fläche nur $\frac{1}{4}^{mm}$ breit war. Er erhielt eine Ablenkung von 20°,5, als die Kette in das eine Büschel tauchte, die Nadel ging auf 5° zurück und dann abermals auf 20°,75, als die Kette das erste Büschel verliefs und dann in das zweite eintrat. Wenn man den Kalkspath in einer Ebene senkrecht zum Strahlenbüschel drehte, wichen die beiden Wärmebündel mehr oder weniger auseinander; zwischen dem Minimum und Maximum lag eine Drehung von 90°; der aufserordentlich gebrochene Wärmestrahl bewegt sich bei der Drehung um den feststehenden ordentlich gebrochenen. Wendet man eine senkrecht zur optischen Axe geschnittene Kalkspathplatte an, so verschwinden alle Erscheinungen der Doppelbrechung.

Knoblauch **) beobachtete ferner die Polarisation der Wärmestrahlen an Glas- und Stahlplatten, indem er Sonnenstrahlen von denselben reflectiren und nach ihrem Durchgang durch ein Nikol'sches Prisma auf die Thermokette fallen liefs. Das Glas gab die beste Polarisation (74 pC. des zurückgeworfenen Lichtes) bei 55°, der Stahl (34 pC.) bei 75° Einfallwinkel.

Provostaye und Desains ***) haben polarisirte Wärme der Reflexion an Glas und Metallen unterworfen und gefunden, dafs die Wärme den für den ersten Fall von Fresnel für

*) Pogg. Ann. LXXIV, 1.

**) Pogg. Ann. LXXIV, 161.

***) Ann. chim. phys. [3] XXVII, 109.

das Licht gegebenen Intensitätsformeln Genüge thut. Diese Formeln sind bekanntlich $J = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}$; und $J' = \frac{\mathrm{tg}^2(i-r)}{\mathrm{tg}^2(i+r)}$ für das in der Einfallsebene und senkrecht zur Einfallsebene polarisirte Licht, wobei i den Einfallwinkel, r den Brechungswinkel bedeutet. Wurde das Brechungsverhältnifs des schwarzen Glases, welches Pr. und D. anwendeten, zu 1,52 angenommen, so ergaben sich die folgenden Resultate.

I. Wärme in der Einfallsebene polarisirt :

Einfallwinkel	beobachtete Intensität	berechnete Intensität
90	100	100
80	55,1	54,6
75	40,7	40,8
70	30,6	30,8
60	18,0	18,3
50	11,7	11,7
40	8,1	8,1
30	6,1	6,1
20	5,0	5,0.

II. Wärme senkrecht zur Einfallebene polarisirt :

90	100	100
80	24,0	23,6
75	11,0	10,6
70	4,3	4,1
28	3,0	2,9.

Die Zurückwerfung an Metallflächen gab die folgenden Resultate :

	Stahl		Spiegelmetall		Platin		Silber	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
30	0,64	0,566	0,669	0,618	0,47	0,373	0,80	0,845
50	0,694	0,468	0,740	0,579	—	—	0,87	—
70	0,834	—	—	—	0,75	0,31	0,936	0,81
72,5	—	—	0,895	0,415	—	—	—	—
76	0,87	0,271	—	—	—	—	—	—
80	0,90	0,29	0,938	0,440	0,862	0,38	0,954	0,83

Das Minimum der Reflexion scheint für Platin und Silber bei 70°, für Spiegelmetall bei 72°,5, für Stahl bei 76° zu liegen. Das letztere Resultat weicht von dem von Knoblauch gefundenen nur um 1° ab. — Provostaye und Desains überzeugten sich durch Vergleichung ihrer Resultate mit den von Jamin*) für das Licht erhaltenen und mit der nach Cauchy's**) Formeln berechneten Werthen, dafs eine vollständige Analogie der Wärme mit dem Licht stattfinde. — Sie fanden ferner, dafs die halbe Summe der Intensitäten den beiden Strahlen, welche parallel und senkrecht zur Einfallebene polarisirt sind, gleichkomme der Intensität der unter dem nämlichen Einfallwinkel zurückgeworfenen unpolarisirten Wärme.

Weiter haben Provostaye und Desains ***) den Polarisationszustand der von heifsen Körpern ausgestrahlten Wärme untersucht. Ein Streifen Platinblech wurde über der Alkoholflamme rothglühend erhalten. Die Strahlen, welche er unter einem Winkel von 70° mit der Normalen zur Oberfläche aussendete, trafen auf eine Säule aus zwei Gypsblättern, welche einen Winkel von 35° mit der Axe des Strahlenbündels bildete. War die Emissionsebene der Strahlen mit der Brechungsebene der Gypssäule parallel, so zeigte das Galvanometer eine Ablenkung von 24°,5 standen beide Ebenen senkrecht, so betrug die Ablenkung 8°,3. — Das Verhältnifs der Menge polarisirter Wärmestrahlen kann hieraus nicht geschlossen werden, da der Apparat ein Polariskop, kein Polarimeter war. Mit Platinschwarz oder Eisenoxyd überzogene Flächen gaben geringere Mengen polarisirter Wärme, letztere verschwand ganz bei nahe senkrechtem Ausflufs der Wärmestrahlen. — Die nämliche Versuchsweise wurde nun auch für niedere Temperaturgrade angewendet. Wurde das Platin etwas unter dem

*) Ann. chim. phys. [3] XIX, 296; XXII, 311.

**) Compt. rend. XXVI, 86.

***) Compt. rend. XXIX, 757.

Rothglühen erhalten, so waren die Ablenkungen in den beiden Stellungen der Gypssäule 11°,2 und 3°,5; bei dunkler Hitze endlich 4°,5 und 1°,5. Der Polarisationszustand der ausgestrahlten Wärme scheint sich also keineswegs mit der Temperatur zu ändern. Um das Bestehen des Temperaturgleichgewichtes in Räumen, welche von Aufsen weder Wärme empfangen, noch solche nach Aufsen abgeben, zu erklären, nahm man die Wärme immer als unpolarisirt an und um diese Ansicht mit der Thatsache der Polarisation durch Zurückwerfung in Einklang zu bringen, glaubte Poisson annehmen zu dürfen, dafs die dunkeln Wärmestrahlen nicht polarisirt würden, und dafs bei dem Hinzutreten leuchtender Wärme das Temperaturgleichgewicht nicht in aller Strenge bestehe. — Diese unzulässige Voraussetzung wird überflüssig, wenn man bedenkt, dafs die Menge Wärme, welche von einem Oberflächenelement ausgeht, zum Theil reflectirte, zum Theil aus der Masse selbst ausfliefsende Wärme ist, und dafs die in diesen beiden Strahlenbüscheln enthaltenen polarisirten Wärmemengen sich zu natürlichem Licht ergänzen, vorausgesetzt, dafs es gleiche Mengen sind, da jedenfalls ihre Polarisationsebenen senkrecht aufeinander stehen.

Knoblauch *) untersuchte den Polarisationszustand einfach gebrochener Strahlen und fand, dafs ihre Polarisationsebene zu derjenigen der reflectirten Strahlen senkrecht steht. Die folgende Tabelle enthält unter I. die Resultate, welche Knoblauch erhielt, wenn er sowohl als polarisirenden, wie auch als analysirenden Apparat einen Satz paralleler Glasplatten anwendete, unter II., wenn ein Nikol zum Analysiren, unter III., wenn ein Nikol zum Polarisiren, ein Satz Glasplatten zum Analysiren diente.

---

*) Pogg. Ann. LXXIV, 170.

Von 100 Strahlen wurden polarisirt bei Anwendung von :

Einfallwinkel	3 Platten			6 Platten			9 Platten			12 Platten		
	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	10	9	0	17	13	0	30	20	13	44	50
40	0	22	25	13	53	38	25	63	51	50	70	69
60	21	36	47	53	81	71	76	96	92	100	100	100

Die Polarisation durch einfache Brechung ist, wie man hieraus ersieht, um so vollständiger, je gröfser bei einer gegebenen Zahl von Glasplatten der Einfallwinkel, und je gröfser bei gegebenem Einfallwinkel die Zahl der Platten.

Auch die Polarisation der Wärme durch Doppelbrechung erfolgt ganz analog derjenigen des Lichtes. — Knoblauch *) fand, dafs Nikol'sche Prismen eine sehr vollständige Polarisation geben, dafs gekreuzte Turmaline 58 Strahlen von 100 durch die parallel gestellten Platten gehenden zurückhalten. Eine Kalkspathplatte zwischen die parallelen oder gekreuzten Nikols gebracht verhielt sich gegen die Wärmestrahlen ganz, wie gegen das Licht. — Provostaye und Desains **) liefsen ein Bündel Sonnenstrahlen durch ein achromatisches Kalkspathprisma gehen, dessen Hauptschnitt horizontal gerichtet war, fingen den aufserordentlichen Strahl durch einen Schirm weg und liefsen den ordentlichen Strahl an einem senkrecht gestellten Glasspiegel unter 56° Einfallwinkel reflectiren. Die Nadel des Galvanometers gab einen Ausschlag von 75°, sie blieb dagegen absolut ruhig auf 0 stehen, wenn das Prisma um einen rechten Winkel gedreht wurde. — Beide Büschel sind senkrecht zu einander polarisirt. Ihre Intensität wurde vollkommen gleich gefunden. — Wurde ein polarisirtes Wärmebündel durch ein doppelbrechendes Prisma gespalten, so entsprachen die beiden Büschel bezüglich der Intensität vollkommen

*) Pogg. Ann. LXXIV, 177.

**) Ann. chim. phys. [3] XXVII, 109.

dem Gesetz von Malus. Nennt man α den Winkel des Hauptschnitts mit der ursprünglichen Polarisationsebene, so waren die Intensitäten i eines Büschels :

$a = 30^0$	$i = 0{,}75$	$a = 45^0$	$i = 0{,}50$
$= 35^0$	$= 0{,}67$	$= 52^0$	$= 0{,}379$

also stets $= \cos^2 \alpha$.

Endlich ist auch eine Drehung der Polarisationsebene der Wärmestrahlen unter Einwirkung des Magneten, wie sie Faraday zuerst für das Licht gefunden, von Provostaye und Desains*) beobachtet worden, nachdem Wartmann**) schon früher bekannt gemacht hatte, dafs er die nämliche Erscheinung gesehen zu haben glaube. — Die genannten Physiker liefsen einen Sonnenstrahl, welcher von Heliostaten reflectirt wurde, durch einen Polarisationsapparat gehen, welcher aus zwei achromatischen Kalkspathprismen bestand. Zwischen beiden Prismen ging die polarisirte Wärme durch ein Flintglas von 38mm Dicke, welches zwischen den Polen des Rumkorf'schen Electromagneten aufgestellt war. Die Thermosäule befand sich in einer Entfernung von 4mm vom Electromagneten, die Nadel noch etwas weiter. Sie wurde weder in ihrer Ruhelage, noch auch, nachdem sie abgelenkt war, im Geringsten durch den directen Einflufs des Electromagneten gestört. Um die Wirkung einer kleinen Drehung der Polarisationsebene recht deutlich zu machen, gebrauchten Provostaye und Desains den Kunstgriff, die Hauptschnitte der polarisirenden Prismen nicht unter 90°, sondern unter 45° zu kreuzen. Da man jedesmal zwei Versuche mit entgegengesetzter Stromrichtung anstellt, so ist bei der eben erwähnten Stellung der Unterschied der beobachteten Wirkungen $\cos^2 (45^0 + \delta) - \cos^2 (45^0 + \delta) = \sin 2\,\delta$; dagegen, wenn die Hauptschnitte einen Winkel

*) Ann. chim. phys. XXVII, 232.

**) Inst. 1846, Nr. 644.

von 90° mit einander bilden, $\cos^2(90^2 + \delta) - \cos^2 90 = \sin^2 \delta$ ein Werth, welcher z. B. für $\delta = 8°$ etwa 14mal kleiner ist, als sin 2 δ. Ablenkungen. Fünf Versuchsreihen gaben die folgenden Werthe:

Strom A	21,2	22,8	19,5	14,9	21,7
Ohne Strom	18,8	20,5	18,3	11,8	18,4
Strom B	—	18,5	17,2	8,7	14,9.

Wurde das Flintglas weggenommen, so blieb die Nadel fest stehen, der Strom mochte unterbrochen, oder nach der einen oder andern Richtung im Gange seyn.

Drehung der Polarisationsebene durch Flüssigkeiten, Saccharimetrie etc.

Mit einer seltenen Beharrlichkeit hat Biot die Erscheinungen der Circularpolarisation organischer Flüssigkeiten studirt, ihre Betrachtung unter wissenschaftliche Gesichtspunkte gebracht*) und, unterstützt von dem Talente und der Erfindungsgabe Soleil's, dieselben für die Prüfung zuckerhaltiger Flüssigkeiten technisch nutzbar gemacht.

Clerget **) hat die Methoden der Saccharimetrie näher studirt und die speciellen Vorschriften ihrer Anwendung auf die verschiedenen Zuckerarten gegeben. — Wir erhalten von ihm zunächst eine ausführliche Beschreibung des Soleil'schen Saccharimeters, eines Apparates, der allein schon um des Scharfsinns willen Interesse erregt, welcher ihm seine jetzige vollkommene Einrichtung gegeben hat.

---

*) Diese Annalen LII, 186.

**) Ann. chim. phys. [3] XXVI, 175.

Das Licht, welches zur Beobachtung dient, und welches Tages- oder Lampenlicht seyn kann, tritt durch eine etwa 3^{mm} weite kreisförmige Oeffnung in das achromatische polarisirende Prisma (p), dessen eines Bild durch schicklich gewählten brechenden Winkel und Blendung aufserhalb des Gesichtsfeldes fällt. Das nunmehr polarisirte Licht geht zunächst durch eine kreisförmige, senkrecht zur Axe geschnittene Bergkrystallplatte (m), welche durch die Mitte des Gesichtsfeldes getheilt, zur Hälfte aus rechts- zur Hälfte aus linksdrehendem Quarze besteht. Die Dicke der Platte kann entweder 3^{mm},75 oder 7^{mm},5 betragen. Weiter geht das Licht durch eine senkrecht zur Axe geschnittene Quarzplatte (n) von beliebiger Dicke und Drehung, sodann durch zwei prismatische Bergkrystallplatten (r) von gleichem, der vorigen Platte entgegengesetztem, Drehvermögen mit entgegengesetzt liegenden brechenden Winkeln. Die Kathetenflächen dieser rechtwinklichen Prismen stehen senkrecht zur optischen Axe des Bergkrystalls und senkrecht zu dem Weg des Lichtes im Instrument. Die Prismen können sammt ihrer Fassung mittelst eines Triebwerkes übereinander hergeschoben werden, dafs sie, während die Kathetenflächen stets einander parallel bleiben, zusammen eine Platte von veränderlicher Dicke ausmachen.

Die Stärke der Verschiebung wird an einem Mafsstabe gemessen, der mit dem einen Prisma verbunden ist, während das andere den Nonius trägt.

Endlich gelangt der Strahl, durch ein analysirendes doppeltbrechendes Prisma (q), dessen eines Bild aufgefangen wird, zu einem Galiläischen Fernrohre (T). Dasselbe nimmt das ordentliche oder aufserordentliche Bild des analysirenden Prismas auf, je nachdem die Quarzplatte mit doppelter Drehung eine Dicke von 3^{mm},75 oder 7^{mm},5 hat. — Im normalen Zustande des Instrumentes hat das Doppelprisma (r) mit der Quarzplatte (n) gleiche Dicke. Ihre Wirkung analysirt sich also vollkommen

und man sieht die beiden Felder der Doppelplatte (m), wenn sie genau die oben angegebene Dicke hat, violett gefärbt. Zwischen die Platten (n) und (r) werden Röhren von 20 CM. oder 22 CM. Länge eingesetzt, welche die Flüssigkeiten enthalten, deren Wirkung auf das polarisirte Licht untersucht werden soll. Sobald man eine solche Flüssigkeit in den Apparat bringt, so verstärkt ihre Wirkung auf die Polarisationsebene diejenige der einen Hälfte der Doppelplatte (m) und schwächt die Wirkung der andern Hälfte; beide Hälften erscheinen darum ungleich gefärbt. Um die Gleichheit der Färbung wieder herzustellen, genügt es, das Triebwerk des Doppelprismas (r) in Bewegung zu setzen, um durch Vermehrung oder Verminderung seiner Dicke den Effect der flüssigen Säule zu compensiren. Die Veränderung der Dicke kann an dem Nonius bis auf $\frac{1}{100}$ Millim. genau abgelesen werden. — Enthält die zu untersuchende Flüssigkeit nur *eine* wirksame Substanz und hat man für einen bestimmten Gehalt die Gröfse der Drehkraft einmal gemessen, die des Quarzes als Einheit angenommen, so kann das Instrument als genaues Mefswerkzeug zur Bestimmung des Gehaltes der Flüssigkeit an optisch wirksamer Substanz dienen, da bekanntlich die Ablenkung der Polarisationsebene stets diesem Gehalte proportional ist. Es giebt zwar Körper, welche die Polarisationsebenen der verschiedenen Farbenstrahlen nach besonderen Gesetzen ablenken, wie z. B. die Weinsäure, allein Quarz und Zucker haben das nämliche Dispersionsgesetz und die Anwendung des beschriebenen Instrumentes als Saccharimeter kann darum keinem Anstande unterliegen. — Befindet sich unter mehren, in einer Flüssigkeit enthaltenen optisch wirksamen Körpern einer, dessen Drehvermögen durch irgend welche Mittel in ein gleichgrofses oder proportionales im umgekehrten Sinne verwandelt wird, während das aller übrigen Körper ungeändert bleibt, so kann man durch zwei Beobachtungen, eine vor, eine nach der Umwandlung, die

Menge des betreffenden Körpers bestimmen. Gesetzt z. B. die Drehuugen, welche von 1 pC. verschiedener Substanzen in einer flüssigen Säule von 20 CM. Länge hervorgebracht werden, seyen α, β, γ . . . nach Rechts, der Gehalt der Flüssigkeit an diesen Substanzen sey A, B, C . . Procent, so wird man im Ganzen eine Drehung :

$$D = \alpha A + \beta B + \gamma C \ldots$$

beobachten, und wenn durch Umwandlung der Substanz A die Drehung bei 1 pC. Gehalt — α' wird, so hat man dann :

$$D' = -\alpha' A + \beta B + \gamma C \ldots$$

vorausgesetzt, dafs die übrigen Substanzen nicht afficirt worden sind. Der Unterschied $D - D' = (\alpha + \alpha') A$ giebt die Gröfse A, wenn α und α' durch vorhergehende Versuche ausgemittelt worden sind. In dem Falle der Substanz A befindet sich der krystallisirbare Zucker, welcher bekanntlich rechts dreht, aber leicht in links drehenden Traubenzucker verwandelt werden kann, durch eine Operation, bei welcher die übrigen Substanzen, welche den Zucker im Saft des Zuckerrohrs der Runkelrübe, des Mais und Ahorns, im Rohrzucker und den Melassen begleiten, keine optische Aenderung erleiden.

Unter allen Farbentönen, welche der Quarz zwischen polarisirenden Apparaten annimmt, ist der violette, welcher im oben beschriebenen Saccharimeter der Doppelplatte ertheilt wird, der empfindlichste, d. h. er geht bei Drehung des analysirenden Prismas am Raschesten in eine von ihm leicht zu unterscheidende Nuançe über. Es ist daher von Interesse, diese Nuançe (couleur sensible) auch bei Arbeiten mit solchen Flüssigkeiten zu erhalten, welche nicht ganz farblos dargestellt werden können, und begreiflicher Weise reicht es hierzu hin, den Farbenton der flüssigen Säule durch Hinzufügung eines complementären zu neutralisiren. Soleil hat zu diesem Zwecke zwischen dem polarisirenden Prisma (p) und der Lichtquelle noch ein Nikol'sches Prisma und eine senkrecht zur optischen Axe

geschnittene Quarzplatte zugefügt, welche letztere, da das Prisma (p) hier als analysirendes dient, einen Farbenton annimmt, der mit der Stellung des Nikol'schen Prismas wechselt und daher jedesmal so gewählt werden kann, dafs er den Farbenton der Flüssigkeit entweder ganz oder doch sehr nahe compensirt.

Clerget giebt weiter Anleitung zu den bei der Analyse der Zuckerflüssigkeiten nothwendigen Operationen, nämlich: 1) der Darstellung von Lösungen von bestimmtem Gehalte an der zu untersuchenden Substanz; 2) der Klärung und möglichsten Entfärbung der Lösungen; 3) der Umwandlung des krystallisirbaren Zuckers in Traubenzucker durch eine Säure, und 4) der Schätzung des Einflusses der Temperatur auf die beobachteten Ablenkungen. Wir theilen diese Vorschriften sowohl, wie die zur Analyse der einzelnen Zuckerarten hier ausführlich mit, weil sie Jedem, welcher wirklich practische Anwendung von dieser Art der Zuckerbestimmung machen will, nur willkommen seyn können.

Gehalt der Lösungen. $16^{gr},471$ vollkommen reinen und trocknen Candiszuckers in so viel Wasser gelöst, dafs die Lösung ein Volum von 100 Cubikcent. oder $\frac{1}{10}$ Liter einnimmt, geben in einer Röhre von 20 CM. Länge eine Ablenkung der Polarisationsebene zur Rechten gleich der von 1^{mm} Quarz. Man mufs den Nonius des Doppelprismas im Soleil'schen Saccharimeter um 100 Theile verschieben, damit die Doppelplatte (m) wieder gleiche Färbung annehme. Hat man von irgend einer festen Zuckerart $16^{gr},471$ zu einer Lösung von $\frac{1}{10}$ Liter Volum verwendet, so giebt der Theilstrich, auf welchen man den Noinus stellen mufs, um ein gleichgefärbtes Feld zu erhalten, unmittelbar an, wie viel Procent krystallisirbarer Zucker in jener festen Masse enthalten sind; vorausgesetzt, dafs kein zweiter optisch wirksamer Körper darin vorkommt. Mufste man den Nonius um n Theilstriche verschieben, so enthält die Masse

n Procent, 1 Liter der Lösung $\frac{n}{100}$ 164^{gr},71 Candiszucker. — Untersucht man den Saft von Runkelrüben oder den Rohrzuckersaft, so wird die Verschiebung des Nonius 100 Grade überschreiten, wenn in 1 Liter Saft mehr als 164^{gr},71 Candis enthalten sind. — Die Lösungen bereitet man am Besten in Kolben mit engem Halse, an welchem das Volum von 100, 200, 300 CC. durch einen Streich angedeutet ist.

Die Klärung und Entfärbung kann meist mittelst *einer* Operation geschehen, indem man bei Anfertigung der Lösung im Kolben einen Raum von einigen Cubikcentimetern frei läfst und diesen dann bis zum Striche mit einer gesättigten Lösung von essigsaurem Blei fällt. Man filtrirt alsdann die Flüssigkeit sogleich in die Röhren ab, welche in den Saccharimeter gesetzt werden. — Einige Substanzen jedoch, wie namentlich die Melassen, behalten nach dieser Behandlung noch eine starke rothe Färbung zurück, die ihnen nur mit Thierkohle genommen werden kann. Man nimmt etwa den vierten Theil so viel Kohle in feinen Körnern, als Flüssigkeit entfärbt werden soll und bringt sie mit etwas von der zu entfärbenden Flüssigkeit befeuchtet auf den Boden einer senkrecht gestellten Röhre, welche unten mit einem Wollenfilz und Baumwollenbällchen geschlossen ist. Den ersten, etwa dem Volum der Kohle gleichen Theil der durchgehenden Flüssigkeit nimmt man weg, sein Gehalt ist geändert, da die Kohle eine gewisse Quantität Zucker zurückhält. Die übrige Flüssigkeit behält dagegen ihren Gehalt genau bei, wenn man sie auch, behufs völliger Entfärbung, mehrmals durch die Kohle gehen läfst.

Die *Umwandlung* des krystallisirbaren Zuckers in Traubenzucker geschieht, indem man die geklärte, farblose Flüssigkeit in einem zu diesem Zwecke mit zwei Theilstrichen versehenen Kolben mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums reiner rauchender Salzsäure mischt und 10 Minuten lang erhitzt, indem man die Temperatur

auf + 68° bringt. Nachdem die Flüssigkeit wieder erkaltet, bringt man sie in den Saccharimeter, diesesmal aber in einer Röhre von 22 CM. Länge, um die Resultate auch nach der Volumvermehrung durch die Säure mit der früheren vergleichbar zu machen. Gesetzt die Ablenkungen, welche durch gleiche Mengen Rohr- und Traubenzucker bewirkt werden, stehen im Verhältnifs von a : a', ferner sind in der Zuckermasse n pC. krystallisirbarer Zucker enthalten, so erhält man vor der Umwandlung die Ablenkung :

$$D = n - n'$$

wenn n' die Ablenkung bedeutet, welche der in der Masse enthaltene Traubenzucker für sich giebt. Nach der Umwandlung hat man :

$$D' = -\frac{a'}{a} n - n'$$

also durch Subtraction $D - D' = n\,(1 + \frac{a'}{a})$ oder der Procentgehalt an krystallisirbarem Zucker ist :

$$n = \frac{(D - D')a}{a + a'}$$

Indessen ist das Verhältnifs $\frac{a}{a'}$ abhängig von der *Temperatur*, da, wie schon früher Mitscherlich und nun auch Clerget bei seinen Untersuchungen gefunden haben, das Drehvermögen der linksdrehenden Zuckerarten mit steigender Temperatur abnimmt.

Clerget hat darum seinen Anweisungen die folgende Tafel beigegeben, welche den Einfluſs der Temperatur von 10° bis 35° für einen Gehalt von 1 bis 130 pC. giebt. Für feste Zuckerarten kann der Gehalt nach dem Obigen nicht über 100 pC. gehen, die weiteren Zahlen sollen bei Untersuchungen des Saftes von Zuckerrohr oder Runkelrübe dienen. Zuckerflüssigkeiten von noch gröfserem Gehalte kann man durch

Mischung mit Wasser in abgemessenem Verhältnisse in das Bereich der Tafel zurückführen.

Die vorletzte Spalte giebt den Procentgehalt an Zucker in Grammen in 1 Liter Flüssigkeit. — Für solche Flüssigkeiten, welche aufser krystallisirbarem Zucker keine andere optisch wirksame Substanz enthalten, bilden die beiden letzten Spalten eine Tafel für sich, indem die letzte anzeigt, wie viel Grm. Zucker in 1 Liter Flüssigkeit enthalten sind, wenn die Ablenkung soviel Grade beträgt, als die nebenstehende Zahl der vorletzten Spalte angiebt.

Summe der directen und umgekehrten Drehung, letztere genommen bei der Temperatur von :						Gehalt	
10°	15°	20°	25°	30°	35°	in Procenten	in 1 Liter Flüssigk.
1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1	1,64
2,8	2,7	2,7	2,6	2,6	2,5	2	3,29
4,2	4,1	4,0	3,9	3,9	3,8	3	4,94
5,6	5,5	5,4	5,3	5,2	5,1	4	6,58
6,9	6,8	6,7	6,6	6,4	6,3	5	8,23
8,3	8,2	8,0	7,9	7,7	7,6	6	9,88
9,7	9,5	9,4	9,2	9,0	8,8	7	11,52
11,1	10,9	10,7	10,5	10,3	10,1	8	13,17
12,5	12,3	12,1	11,8	11,6	11,4	9	14,82
13,9	13,6	13,4	13,1	12,9	12,6	10	16,47
15,3	15,0	14,7	14,5	14,2	13,9	11	18,11
16,7	16,4	16,1	15,8	15,5	15,2	12	19,76
18,1	17,7	17,4	17,1	16,8	16,4	13	21,41
19,5	19,1	18,8	18,4	18,1	17,7	14	23,05
20,8	20,5	20,1	19,7	19,3	19,0	15	24,70
22,2	21,8	21,4	21,0	20,6	20,2	16	26,35
23,6	23,2	22,8	22,3	21,9	21,5	17	28,00
25,0	24,6	24,1	23,7	23,2	22,8	18	29,64
26,4	25,9	25,5	25,0	24,5	24,0	19	31,29
27,8	27,3	26,8	26,3	25,8	25,3	20	32,94
29,2	28,7	28,1	27,6	27,1	26,6	21	34,58
30,6	30,0	29,5	28,9	28,4	27,8	22	36,23
32,0	31,4	30,8	30,2	29,7	29,1	23	37,88
33,4	32,8	32,2	31,6	30,9	30,4	24	39,53
34,7	34,1	33,5	32,9	32,2	31,6	25	41,17
36,1	35,5	34,8	34,2	33,5	32,9	26	42,82
37,5	36,8	36,2	35,5	34,8	34,1	27	44,47
38,9	38,2	37,5	36,8	36,1	35,4	28	46,11

Summe der directen und umgekehrten Drehung, letztere genommen bei der Temperatur von :						Gehalt	
10°	15°	20°	25°	30°	35°	in Procenten	in 1 Liter Flüssigk.
40,3	39,6	38,9	38,1	37,4	36,7	29	47,76
41,7	40,9	40,2	39,4	38,7	37,9	30	49,41
43,1	42,3	41,5	40,8	39,9	39,2	31	51,06
44,5	43,7	42,9	42,1	41,3	40,5	32	52,70
45,9	45,0	44,2	43,4	42,6	41,7	33	54,35
47,3	46,4	45.6	44,7	43,9	43,0	34	56,00
48,6	47,8	46,9	46,0	45,1	44,3	35	57,64
50,0	49,1	48,2	47,3	46,4	45,5	36	59,29
51,4	50,5	49,6	48,6	47,7	46,8	37	60,94
52,8	51,9	50,9	50,0	49,0	48,1	38	62,58
54,2	53,2	52,3	51,3	50,3	49,3	39	64,28
55,6	54,6	53,6	52,6	51,6	50,6	40	65,88
57,0	56,0	54,9	53,9	52,9	51,9	41	67,53
58,4	57,3	56,3	55,2	54,2	53,1	42	69,17
59,8	58,7	57,6	56,5	55,5	54,4	43	70,82
61,2	60,1	59,0	57,9	56,8	55,7	44	72,47
62,5	61,4	60,3	59,2	58,0	56,9	45	74,11
63,9	62,8	61,6	60,5	59,3	58,2	46	75,76
65,3	64,1	63,0	61,8	60,6	59,4	47	77,41
66,7	65,5	64,3	63,1	61,9	60,7	48	79,06
68,1	66,9	65,7	64,4	63,2	62,0	49	80,70
69,5	68,2	67,0	65,7	64,5	63,2	50	82,35
70,9	69,6	68,3	67,1	65,8	64,5	51	84,00
72,3	71,0	69,7	68,4	67,1	65,8	52	85,64
73,7	72,3	71,0	69,7	68,4	67,0	53	87,29
75,1	73,7	72,4	71,0	69,7	68,3	54	88,94
76,4	75,1	73,7	72,3	70,9	69,6	55	90,59
77,8	76,4	75,0	73.6	72,2	70,8	56	92,23
79,2	77,8	76,4	74,9	73,5	72,1	57	93,88
80.6	79,2	77,7	76,3	74,8	73,4	58	95,53
82,0	80,5	79,1	77,6	76,1	74,6	59	97,17
83,4	81,9	80,4	78,9	77,4	75,9	60	98,82
84,8	83,3	81,7	80,2	78,7	77,2	61	100,47
86,2	84,6	83,1	81,5	80,0	78,4	62	102,12
87,6	86,0	84,4	82,8	81,3	79,7	63	103,76
89,0	87,4	85,8	84,2	82,6	81,0	64	105,41
90,3	88,7	87,1	85,5	83,8	82,2	65	107,06
91,7	90,1	88,4	86,8	85,1	83,5	66	108,70
93,1	91,4	89,8	88,1	86,4	84,8	67	110,35
94,5	92,8	91,1	89,4	87,7	86,0	68	112,00
95,9	94,1	92,5	90,7	89,0	87,3	69	113,64
97,3	95,5	93,8	92,0	90,3	88,5	70	115,29

Summe der directen und umgekehrten Drehung, letztere genommen bei der Temperatur von :						Gehalt	
10°	15°	20°	25°	30°	35°	in Procenten	in 1 Liter Flüssigk.
98,7	96,9	95,1	93,4	91,6	89,8	71	116,94
100,1	98,3	96,5	94,7	92,9	91,1	72	118,59
101,5	99,6	97,8	96,0	94,2	92,3	73	120,23
102,9	101,0	99,2	97,3	95,5	93,6	74	121,88
104,2	102,4	100,5	98,6	96,7	94,9	75	123,53
105,6	103,7	101,8	99,9	98,0	96,1	76	125,17
107,0	105,1	103,2	101,2	99,3	97,4	77	126,82
108,4	106,5	104,5	102,6	100,6	98,7	78	128,47
109,8	107,8	105,9	103,9	101,9	99,9	79	130,12
111,2	109,2	107,2	105,2	103,2	101,2	80	131,76
112,6	110,6	108,5	106,5	104,6	102,5	81	133,41
114,0	111,9	109,9	107,8	105,9	103,7	82	135,06
115,4	113,3	111,2	109,1	107,2	105,0	83	136,70
116,8	114,7	112,6	110,5	108,5	106,3	84	138,35
118,1	116,0	113,9	111,8	109,7	107,5	85	140,00
119,5	117,4	115,2	113,1	111,0	108,8	86	141,65
120,9	118,7	116,6	114,4	112,3	110,0	87	143,29
122,3	120,1	117,9	115,7	113,6	111,3	88	144,94
123,7	121,5	119,3	117,0	114,9	112,6	89	146,59
125,1	122,8	120,6	118,3	116,2	113,9	90	148,23
126,5	124,2	121,9	119,7	117,5	115,1	91	149,88
127,9	125,6	123,3	121,0	118,8	116,4	92	151,53
129,3	126,9	124,6	122,3	120,1	117,6	93	153,18
130,7	128,3	126,0	123,6	121,4	118,9	94	154,82
132,0	129,7	127,3	124,9	122,6	120,2	95	156,47
133,4	131,0	128,6	126,2	123,9	121,4	96	158,12
134,8	132,4	130,0	127,5	125,2	122,7	97	159,76
136,2	133,8	131,3	128,9	126,5	124,0	98	161,41
137,6	135,1	132,7	130,2	127,8	125,2	99	163,06
139,0	136,5	134,0	131,5	129,0	126,5	100	164,71
140,4	137,9	135,3	132,8	130,3	127,8	101	166,35
141,8	139,2	136,7	134,1	131,6	129,0	102	168,00
143,2	140,6	138,0	135,4	132,9	130,3	103	169,65
144,6	142,0	139,4	136,8	134,2	131,6	104	171,29
145,9	143,3	140,7	138,1	135,4	132,8	105	172,94
147,3	144,7	142,0	139,4	136,7	134,1	106	174,59
148,7	146,0	143,4	140,7	138,0	135,3	107	176,23
150,1	147,4	144,7	142,0	139,3	136,6	108	177,88
151,5	148,8	146,1	143,3	140,6	137,9	109	179,53
152,9	150,1	147,4	144,6	141,9	139,1	110	181,18
154,3	151,5	148,7	146,0	143,2	140,4	111	182,82
155,7	152,9	150,1	147,3	144,5	141,7	112	184,47

Summe der directen und umgekehrten Drehung, letztere genommen bei der Temperatur von :						Gehalt	
10°	15°	20°	25°	30°	35°	in Procenten	in 1 Liter Flüssigk.
157,1	154,2	151,4	148,6	145,8	142,9	113	186,12
158,5	155,6	152,8	149,9	147,1	144,2	114	187,16
159,8	157,0	154,1	151,2	148,3	145,5	115	189,41
161,2	158,3	155,4	152,5	149,6	146,7	116	191,06
162,6	159,7	156,9	153,8	150,9	148.0	117	192,11
164,0	161,1	158,1	155,2	152,2	149,3	118	194,35
165,4	162,4	159,5	156,5	153,5	150,5	119	196,00
166,8	163,8	160,8	157,8	154,8	151,8	120	197,65
168,2	165,2	162,1	159,1	156,1	153,1	121	199,29
169,6	166,5	163,5	160,4	157,4	154,3	122	200,94
171,0	167,9	164,8	161,7	158,7	155,6	123	202,59
172,4	169,3	166,2	163,1	160,0	156,9	124	204,24
173,7	170,6	167,5	164,4	161,2	158,1	125	205,88
175,1	172,0	168,8	165,7	162,5	159,4	126	207,53
176,5	173,2	170,2	167,0	163,8	160,6	127	209,18
177,9	174,7	171,5	168,3	165,1	161,9	128	210,82
179,3	176,1	172,9	169,7	166,4	163,2	129	212,47
180,7	177,4	174,2	170,9	167,7	164,4	130	214,21

Gesetzt, man habe aus $16^{Gr},471$ einer Zuckersubstanz eine Lösung von 100 CC. Volum bereitet und vor der Umwandlung eine Ablenkung zur Rechten von 75 Theilen beobachtet, nach der Umwandlung bei + 15° eine umgekehrte Ablenkung von 20 Th., so hat man $D - D' = 95$ Th. in der Spalte von 15° zu suchen. Man findet hier 95,5 als die nächstliegende Zahl, was 70 pC. krystallisirbarem Zucker oder $115^{Gr},29$ Zucker in 1 Liter Lösung anzeigt. — Hat man in einer andern Masse, welche auf die nämliche Art gelöst wurde, vor der Umwandlung 80 Theile rechts, nach der Umwandlung bei 20° Temp. 26 Thle. rechts beobachtet, so ist $D - D' = 54$ Theilen und diefs entspricht, in der Spalte von 20° aufgesucht, 40 pC. Zucker oder $65^{Gr},88$ in 1 Liter Lösung.

Für die Analyse der einzelnen Zuckerarten giebt Clerget noch folgende specielle Vorschriften.

1) *Analyse des Rohrzuckers.* Etwa 200 Grm. Zuckerrohrstücke prefst man in einer kleinen Metallpresse aus und

füllt den Saft in einen geaichten Kolben bis zu dem Strich von 100 CC., giefst dann 5 CC. basisch-essigsaures Blei zu und endlich so viel Wasser, um den ganzen Raum von 110 CC. bis zum zweiten Strich zu füllen. — Anstatt des basisch-essigsauren Bleies kann man sich auch einer Auflösung *) von Hausenblase und Alkohols bedienen. — Nach der Klärung bringt man die Lösung in einer Röhre von 22 CM. Länge in den Saccharimeter und findet, wie viel Grm. Zucker in 1 Liter Saft enthalten sind; dividirt man diese Zahl dann durch die Dichte des Saftes, so erhält man den Procentgehalt dem Gewicht nach.

Clerget giebt folgendes Beispiel: 200 Grm. Zuckerrohr von den Antillen liefs in der Presse 48 Grm. Rückstand, gab also 152 Grm. Saft, dessen Dichte = 1,085 gefunden wurde. Im Saccharimeter gab der Saft vor der Umwandlung 124,3

nach der Umwandlung bei 25° — 39,6

also die Summe 163,9

Die Tafel giebt hierfür 205 Grm. Zucker auf 1 Liter Saft, und da die erste Ablesung 124,3 bis auf eine nicht beachtenswerthe Gröfse mit der Zahl übereinstimmt, welche 205 Grm. gegenüber in der vorletzten Spalte steht, so geht hieraus hervor, dafs der Saft des Zuckerrohrs aufser krystallisirbarem Zucker keine andere optisch wirksame Substanz enthielt. Die Anzahl der Gewichtsprocente des im Safte enthaltenen Zuckers beträgt $\frac{205}{1085} \cdot 100 = 18{,}82$. In 152 Grm. Saft waren daher $0{,}1882 \cdot 152 = 28^{Gr},6$ Zucker enthalten oder das Zuckerrohr

*) Man erhält die Lösung, indem man 5 bis 6 Grm. Hausenblase in etwa 25 Centiliters kalten Wassers etwa 30 Stunden lang weichen läfst, dann das Ganze in einen Brei zerschlägt, den man, mit $\frac{1}{10}$ Liter weifsen Weines oder akoholhaltigen Wassers versetzt, durch ein seidenes Sieb filtrirt. Man verdünnt die so erhaltene gelatinöse Masse mit Wasser bis zum Volum von 1 Liter; sie erhält sich 14 bis 20 Tage, je nach der Temperatur, in unverändertem Zustande.

enthält 14,3 pC. krystallisirbaren Zucker. — Zu dieser Analyse braucht man höchstens ½ Stunden, man würde in weniger als einer halben Stunde damit zu Ende seyn, wenn man von Vornherein überzeugt seyn dürfte, dafs der Saft aufser krystallisirbarem Zucker keine andere optisch wirksame Substanz enthielte, weil man in diesem Fall die Umwandlung des Zuckers gar nicht vorzunehmen brauchte.

2) *Analyse des Runkelrübenzuckers.* Man zerreibt 200 Grm. Runkelrüben auf einem Handreibeisen und bringt sie in zwei Portionen, in Linnen eingeschlagen in die Presse; nach jedem Druck auf den Hebel mufs man dem Safte einige Minuten Zeit lassen, um auszufliefsen, so dafs die ganze Operation etwa ¼ Stunde dauert. Die Klärung und Entfärbung des Saftes erfolgt mit der gröfsten Leichtigkeit bei Anwendung von basisch essigs. Blei. Man mufs nach der ersten Probe im Saccharimeter, jedesmal auch die Umwandlung vornehmen, weil im Runkelrübensafte neben dem krystallisirbaren Zucker noch ein Körper vorhanden ist, welches die Polarisationsebene in gleichem Sinne dreht, ohne jedoch von Säuren umgeändert zu werden. Clerget theilt eine Tafel von 34 Analysen von Runkelrübensaft mit, wonach der Gehalt an Zucker in 1 Liter dieses Saftes meist zwischen 90 und 140 Grm. beträgt, doch selbst bis 45 Grm. herunter oder bis 150 Grm. hinaufgeht. Im Mittel ist der Gehalt 106 Grm. auf 1 Liter Saft.

3) *Analyse des Rohzuckers.* Man zerstöfst den Zucker in einem Mörser und bereitet aus $16^{Gr},471$ eine Lösung von 100 CC. Volum, und beobachtet vor und nach der Umwandlung im Saccharimeter. — In 25 bis 30 Minuten kann man eine Analyse, in zwei Stunden ungefähr 5 — 6 Analysen nebeneinander ausführen. Clerget giebt in einer Tafel den Gehalt von 50 Rohzuckersorten an krystallisirbarem Zucker; der Gehalt steigt von 81 pC. im braunen Rohzucker aus Brasilien bis zu 100 pC. im weifsen Zucker aus Neu-Orleans.

4) *Analyse der Melassen.* Die Entfärbung der Melassen ist etwas umständlicher. Man nimmt das dreifache Normalgewicht 3 . 16,471 = 49^{gr},413 und bereitet daraus eine Lösung in Wasser von 300 CC. Volum. Zunächst filtrirt man sie durch 80 CC. Kohle und sondert die zuerst durchgehenden 80 CC. der Lösung ab. Das übrige läfst man 10- bis 12mal durch die Kohle gehen und giefst zuletzt noch die zuvor abgesonderten 80 CC. nach, um einen Theil der noch in der Kohle hängenden normalen Lösung auszutreiben. Man erhält so etwa 200 CC. der letzteren. — Sie hat zwar nur noch eine hellgelbe Färbung und könnte so in den Saccharimeter gebracht werden, allein bei der nachfolgenden Umwandlung durch Säure geht die Farbe in Roth über und es ist darum vortheilhafter, gleich von Vornherein vollständiger zu entfärben. Zu diesem Zwecke wendet man zunächst basisch-essigsaures Blei an und filtrirt dann nochmals durch Kohle, unter Beobachtung der bereits empfohlenen Vorsicht. Man erhält zuletzt etwa 80 CC. gut entfärbte Lösung von normalem Zuckergehalt. — Eine solche sorgfältig geleitete Analyse dauert etwa anderthalb Stunden.

Wenn der Rohzucker oder raffinirte Zucker mit Stücken Stärkezucker, Traubenzucker oder Harnzucker gemengt vorkäme, müfste man die Lösung vor der saccharimetrischen Probe auf 80° erhitzen, weil die Wirkung der letztgenannten Zuckerarten auf das polarisirte Licht, bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in höherer Temperatur rasch, abnimmt und dann auf einem bestimmten Punkte stehen bleibt. Durch die angegebene Mafsregel erreicht man diesen Punkt sogleich. — Da, nach einer Beobachtung von Dubrunfaut, die optische Kraft des Zuckers in seinen Verbindungen mit Alkalien abnimmt, macht Clerget darauf aufmerksam, dafs man in solchen Fällen den Lösungen durch überschüssige Essigsäure ihre volle Drehkraft wieder zurückgeben müsse.

Die Methode der Umwandlung, welche für die Bestimmung des krystallisirbaren Zuckers so treffliche Dienste leistet, ist nicht anwendbar, wenn es sich um die Ausmittelung des Gehaltes einer Lösung an unkrystallisirbarem Zucker handelt; da man kein Verfahren kennt, die linksdrehende Kraft derselben in die umgekehrte zu verwandeln, und ihn dadurch von andern optisch wirksamen Körpern, welche mit ihm zusammen vorkommen, wie Weinsäure, Dextrin, verschiedene Arten von Gummi, zu unterscheiden. Kommt er aber in einer Lösung allein vor, oder kann man die übrigen optisch wirksamen Körper auf chemischem Wege leicht ausscheiden, so reicht *eine* saccharimetrische Probe zu seiner Bestimmung hin. Diefs ist z. B. der Fall mit dem Zucker im Traubensaft, welcher links dreht und dem im diabetischen Urin, welcher rechts dreht.

Was den *Traubensaft* betrifft, so hat Bouchardat die optische Analyse desselben studirt. Er entfernt die Weinsäure mit basisch essigs. Blei, und entfärbt mit Thierkohle. — Der Einfluſs der Temperatur muſs hier, wie schon früher erörtert wurde, in Rechnung genommen, oder es müssen alle Versuche bei einer Normaltemperatur von 15° angestellt werden. Durch Controlirung seiner Versuche, mit Hülfe des Gay-Lussac'schen Apparates, welcher angiebt wie viel Alkohol durch Gährung aus dem Safte gewonnen wird, findet Bouchardat, dafs bei der Normaltemperatur eine Ablenkung von 2° im gewöhnlichen Polarisationsapparat und bei Anwendung einer flüssigen Säule von 50 CM. Länge, 1 pC. Alkohol entspricht. — Im Soleil'schen Saccharimeter und mit einer flüssigen Säule von 20 CM. Länge erhält man in dem nämlichen Falle eine Ablenkung von 3½ Abtheilungen.

Um den *diabetischen Urin* zu untersuchen klärt man ihn mit essigs. Blei, oder mit Thierkohle. Die Drehkraft des Harnzuckers verhält sich zu der des krystallisirbaren Zuckers, wie 73 : 100, so dafs eine Ablenkung von 100 Noniustheilen

in einer Röhre von 20 CM. Länge $\frac{100}{73}$. 164,71 = 225gr,63 Zucker in 1 Liter Urin entspricht. Man braucht zu einem solchen Versuche höchstens 10 Minuten, und kann daher dem Zu- und Abnehmen der Krankheit mit Leichtigkeit folgen.

Aeufserst wichtig für die Zuckerindustrie ist die Bestimmung der Menge krystallisirbaren Zuckers, welcher nach irgend einem Fabrikationsverfahren aus den vegetabilischen Säften, aus dem Rohzucker, den Syrupen und Melassen gewonnen werden kann. Da es immer die den krystallisirbaren Zucker begleitenden fremdartigen Bestandtheile jener Substanzen sind, welche die vollständige Gewinnung des Zuckers hindern, so wird man dahin streben, neben dem wirklich vorhandenen Zuckergehalt, auch den Gehalt an jenen Substanzen zu bestimmen. Clerget verfährt folgendermafsen. Er bereitet aus den Substanzen, deren Ergiebigkeit an Zucker nach einem gewissen Fabrikationsverfahren bestimmt werden soll, Lösungen in dem für die saccharimetrische Probe oben angegebenen Gewichtsverhältnisse und bestimmt die genaue Dichte, oder das Gewicht von 1 Liter. Nachdem dann der Zuckergehalt im Saccharimeter gefunden ist, läfst sich das Gewicht von 1 Liter Lösung berechnen, wie es seyn würde, wenn die eben bestimmte Menge Zucker in Wasser gelöst wäre. Der Ueberschufs der ersten Zahl über die zweite drückt das Gewicht der in 1 Liter Lösung enthaltenen fremdartigen Bestandtheile aus. Wie Clerget hieraus nun auf die Menge wirklich ausziehbaren Zuckers schliefst, mag das folgende Beispiel zeigen. Es handelt sich um Ausmittelung der Ergiebigkeit von Rohzucker nach einem Fabrikationsverfahren, nach welchem aufser reinem Zucker nur noch Melasse gewonnen wird. Ein Liter der normalen Lösung der Melasse wog 1052 Grm. und da der Saccharimeter einen Gehalt von 37 pC. Zucker angab, so kommt auf Rechnung desselben in der Lösung 1023 Grm., die fremdartigen Bestand-

theile wogen daher 29 Grm. — Ein Liter der normalen Lösung eines Rohzuckers wog 1061^{Gr},5, der Saccharimeter gab 87 pC. Zucker, daher auf Rechnung desselben in der Lösung 1054^{Gr},2 kommen, und die fremdartigen Bestandtheile 7^{Gr},3 wogen. — Nimmt man nun mit Clerget an, dafs in der aus diesem Rohzucker hervorgehenden Melasse Zucker und fremdartige Bestandtheile im nämlichen Verhältnisse stehen werden, wie in der oben analysirten, welche nach demselben Fabrikationsverfahren, aber aus einem andern Rohzucker gewonnen wurde, so werden $x = \frac{7,3}{29} . 37 = 9,3$ pC. des Rohzuckers als nicht ausziehbarer krystallis. Zucker verloren gehen, also nur 87 — 9,3 = 77,7 pC. gewonnen werden. Hierbei ist allerdings, wie Clerget bemerkt, der Verlust an Zuckermasse, welcher durch Hängenbleiben an den Gefäfswänden, Verschleudern u. dgl. entsteht, nicht in Anschlag gebracht. — Indessen, wenn man auch hiervon absieht, so ist doch die Bestimmung der Ergiebigkeit der Rohzucker nach Clerget's Methode nicht eher als zuverlässig anzusehen, als bis für die Richtigkeit der Voraussetzung, dafs in den abfallenden Melassen das Verhältnifs des unausziehbaren Zuckers zu den fremdartigen Bestandtheilen ein constantes sey, so lange man das nämliche Fabrikationsverfahren beibehält, die hinlängliche Anzahl experimenteller Beweise beigebracht ist.

Poggiale *) hat Anleitung zur optischen Prüfung der Milch auf ihren Gehalt an Zucker gegeben und eine dazu dienliche Tafel construirt. — Man coagulirt die Milch zuerst mittelst Essigsäure bei einer Temperatur von 40° bis 50°, setzt zu der filtrirten Flüssigkeit einige Tropfen essigsaures Blei und filtrirt den reichlichen Niederschlag ab; man erhält alsdann eine vollkommen durchsichtige Flüssigkeit, ganz geeignet für die optische

*) Inst. 1849, 145; Compt. rend. XXVIII, 584.

Probe. Die folgende Tafel giebt den Gehalt an Zucker in 1 Liter Milch für die nebenstehenden Ablenkungen der Polarisationsebene im Saccharimeter, bei Anwendung einer Röhre von 22 CM. Länge :

Ablenkung	Gehalt an Zucker	Ablenkung	Gehalt an Zucker
18°	36^{Gr},34	26°	52^{Gr},49
19	38 ,36	27	54 ,51
20	40 ,38	28	56 ,53
21	42 ,39	29	58 ,55
22	44 ,41	30	60 ,57
23	46 ,43	31	62 ,58
24	48 ,45	32	64 ,60.
25	50 ,47		

Poggiale fand, dafs 1000 Grm. Milch 52,7 Grm. Zucker enthalten und 923 Grm. Molken liefern, so dafs auf 1000 Grm. Molken etwa 57 Grm. Zucker kommen. In einer Röhre von 22 CM. Länge entspricht dieser Gehalt 28° Ablenkung, wenn 201^{Gr},9 Milchzucker (oder 164^{Gr},71 Rohrzucker) in destillirtem Wasser gelöst, bis zu dem Volum eines Liters, 100° Ablenkung geben. Die im Handel gewöhnlich vorkommende Milch giebt im Saccharimeter eine Ablenkung von 19° bis 23°.

Biot hat zuerst gefunden, dafs das im Blutserum enthaltene Albumin die Polarisationsebene nach der Linken dreht. Bouchardat hatte das specifische Rotationsvermögen = 27°42, gemessen.

A. Becquerel *) hat diesen Gegenstand einer neuen Bearbeitung unterworfen, einen Apparat construirt, welcher ihm für die Untersuchung der optischen Eigenschaften des Albumins besonders tauglich scheint und mit demselben den Albumingehalt des Blutes im normalen Zustand sowohl, als in einer grofsen

*) Compt. rend. XXIX, 625.

Menge von Krankheiten gemessen. — Da das Blutserum in einer Schicht von 20 CM. Dicke, wie man es bei optischen Versuchen anwendet, von dunkelrother Färbung ist, so ist weder der gewöhnliche Biot'sche noch der Soleil'sche Apparat zu seiner Prüfung brauchbar. Becquerel stellte eine mit Steinöl gespeiste Lampe als Lichtquelle auf und vermehrte ihre Wirkung noch durch einen Reflector und eine Linse. Das Licht wurde durch einen Nikol polarisirt, ging dann durch eine Glasröhre von 20 CM. Länge, welche das Blutserum enthält und wurde durch ein doppelbrechendes Prisma, dessen eines Bild zur Seite fiel, analysirt. Vor dem letzteren war noch ein Galiläi'sches Fernrohr angebracht. Das Ganze war so aufgestellt, dafs der Beobachter von dem Licht der Lampe, welches allein auf den Nikol fiel, gänzlich abgeschlossen, sich in einem dunkeln Raume befand. Becquerel giebt an, dafs man bei dieser Anordnung bis auf 5 Minuten genau beobachten könne. — Durch vergleichende optische und chemische Analysen des Blutserums erhielt Becquerel die folgenden Resultate: 1) Das Albumin im Blutserum und in einer grofsen Menge organischer Flüssigkeiten lenkt die Polarisationsebene links ab. — 2) Die Stärke der Ablenkung ist der Menge des in der Lösung enthaltenen Albumins proportional und kann als genaues Mafs dieser Menge dienen. — 3) Die specifische Rotationskraft des Albumins in Flüssigkeiten, worin es nicht durch chemische Einflüsse verändert worden, ist = 27°,36′. Jeder Grad entspricht 10^{gr},8 Albumin (auf 1 Liter?). — 4) Im gesunden Zustand enthält das Blutserum des Menschen 7,5 bis 8,5 pC. Albumin, was durch eine Ablenkung von 7° bis 8° angezeigt wird. — In Krankheiten vermehrt sich das Albumin nur äufserst selten, es vermindert sich dagegen sehr häufig. Becquerel theilt in seiner Arbeit das Mafs dieser Abnahme für eine grofse Zahl von Krankheiten mit.

Pasteur *) hat eine merkwürdige Beziehung zwischen der hemiëdrischen Bildung solcher Krystalle, welche in Lösungen die Polarisationsebene drehen und dem Sinne der Circularpolarisation aufgefunden; Beziehungen, welche es ihm nahe legten, anzunehmen, dafs hemiëdrische Bildung allen circulärpolarisirenden Körpern eigen seyen, wie diefs nicht nur beim Zucker zutrifft, sondern auch beim Quarze durch die Plagiederflächen angedeutet ist. — Die wiederholten und ausführlichen Untersuchungen Pasteur's sowohl, als des Berichterstatters der Academie, Biot's, beziehen sich auf gewisse traubensaure Salze, welche übrigens, da die Traubensäure nur ein einzigesmal unabsichtlich bei der Weinsäurefabrikation in der chemischen Fabrik des Herrn Kästner zu Thann gewonnen und seitdem im Handel immer seltener geworden, nicht in hinreichender Menge hätten dargestellt werden können, wenn Herr Kästner nicht den ganzen noch übrigen Vorrath von Traubensäure den genannten Physikern zur Verfügung gestellt hätte.

Die neutralen Verbindungen von Traubensäure mit Natron, Kali, Ammoniak, Blei oder das traubensaure Antimon-Kali üben keine Wirkung auf die Polarisationsebene aus. Läfst man die Lösungen verdunsten, so setzen sich von jedem dieser Salze Krystalle ab, welche unter sich der Form nach ganz ähnlich, durch nichts unterschieden sind, als ihre Gröfse. — Nicht so verhält es sich mit zwei andern Doppelsalzen, dem traubensauren Natron-Ammoniak und Natron-Kali. Die Lösungen zeigen zwar auch keine Spur von Circularpolarisation, aus denselben setzen sich aber bei allmäliger Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle ab, die eine entgegengesetzte hemiëdrische Ausbildung haben, so, als ob die eine Form ein Spiegelbild der andern sey. Wenn man

*) Ann. chim. phys. [3] XXIV, 442; Compt. rend. XXVII, 401; XXIX, 433; Annal. chim. phys. [3] XXVIII, 56 und 99.

sie von einander scheidet, und jede Art von Hemiëdrieen für sich auflöst, so haben die Lösungen ein gleiches, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen. Mischt man beide Lösungen wieder zu gleichen Antheilen, so ist die Mischung optisch unwirksam, wie anfangs.

Das traubensaure Natron - Ammoniak und Natron - Kali existiren demnach eigentlich nicht. Aus jeder der beiden Arten von entgegengesetzt hemiëdrischen Krystallen scheidet man eine Säure auf dieselbe Weise ab, wie die Weinsäure aus den weinsauren Salzen. Die *eine* Säure dreht die Polarisationsebene zur Rechten, wie die Weinsäure mit denselben Dispersionsgesetzen und der nämlichen absoluten Drehkraft; die Erscheinungen der Circularpolarisation ändern sich nach den nämlichen Gesetzen bei Zusatz von Wasser, wie die der Weinsäure. Da die Dichte, das pyroelectrische Verhalten, die chemische Zusammensetzung, das Verhalten gegen Alkalien und in Gegenwart von Borsäure, die Krystallformen der Säure und ihrer Verbindungen die nämlichen sind, wie bei der Weinsäure, so kann über die Identität beider Säuren wohl kein Zweifel bleiben.

Die Säure der andern Hemiëdrie hat ganz die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie die erste; ausgenommen hiervon sind allein die Circularpolarisation, welche zwar mit gleicher Kraft, aber in entgegengesetztem Sinne erfolgt, ferner die Krystallisation der Säure sowohl, als ihrer alkalischen Salze, welche immer symmetrisch zur derjenigen der ersten Säure sich verhält, und endlich das pyroelectrische Verhalten, indem die nämlichen Electricitäten an entgegengesetzten Flächen auftreten.

Mischt man beide Säuren, so verbinden sie sich sogleich unter Wärmeentwickelung zu Traubensäure. Die Krystalle, welche sich dann absetzen, haben alle physikalische und chemische Eigenschaften der Traubensäure. Offenbar ist diese letztere nicht eine blofse Mischung, sondern eine chemische

Verbindung aus jenen beiden optisch entgegengesetzten Säuren. Merkwürdiger Weise kommt diese Verbindung in Gegenwart von Kalk selbst dann zu Stande, wenn jene Säuren an die Basen gebunden sind, mit deren Hülfe sie getrennt werden. Löst man gleiche Gewichtsmengen der rechts- und der linksdrehenden Hemiëdrie zusammen auf und setzt ein lösliches Kalksalz zu, so erfolgt beinahe augenblicklich ein krystallinischer Niederschlag von traubensaurem Kalk.

Pasteur hat die beiden Säuren in optischer, chemischer und krystallographischer Beziehung auf das Sorgfältigste studirt und Biot hat in erstgenannter Beziehung noch sehr schöne Ergänzungen geliefert. Was die optischen Untersuchungen betrifft, so genügt es zu sagen, dafs Pasteur das absolute Drehvermögen beider Säuren dem der Weinsäure gleich gefunden, und dafs er nachwies, dafs die Aenderung der Circularpolarisation, welche bei Zumischung von Wasser in verschiedenen Verhältnissen zu jenen beiden Säuren eintritt, ganz den Formeln gemäfs erfolgen, welche Biot, in der schon angeführten, in diesen Annalen früher mitgetheilten Arbeit *), für die Weinsäure aufgestellt hat, mit dem einzigen Unterschied, dafs bei der einen Säure diese immer in entgegengesetztem Sinne, also zur Linken, stattfinden. — Biot hatte in der ebenerwähnten Arbeit eben so ausführlich das optische Verhalten der verschiedenen concentrirten Weinsäurelösungen studirt, wenn denselben Borsäure in verschiedenen Verhältnissen zugesetzt wird. Es war ihm eine willkommene Bestätigung der Pasteur'schen Resultate, dafs er zeigen konnte, dafs die linksdrehende Säure sich bei Zumischung von Borsäure ganz der Weinsäure analog verhält, sowohl was absolute Drehung, als was die Dispersionsverhältnisse betrifft. In welchen Verhältnissen die linksdrehende Säure mit Wasser allein, oder mit Wasser und Borsäure zugleich

*) Diese Annalen LII, 186.

gemischt seyn mochte, stets wurde die optische Wirkung durch Zusatz einer gleichen Menge Weinsäure vollkommen aufgehoben. — Biot wählte unter den symmetrisch gebildeten Krystallen beider Säuren, welche Pasteur dargestellt hatte, zwei aus, welche eine wohlausgebildete schiefe Fläche derselben Art, gleich geneigt gegen die Basis, darboten und klebte sie mit ihrer Basis mittelst eines Tropfens Gummi auf ein Glasprisma dicht nebeneinander so auf, dafs die schiefen Flächen in eine Ebene fielen. Jeder Krystall gab von einer senkrechten Lichtflamme zwei Bilder, die entsprechenden senkrecht übereinander, so dafs also die Stärke der Doppelbrechung in beiden gleich war. Der Polarisationszustand je zwei senkrecht übereinander liegenden Bilder war der nämliche, so dafs also die Krystalle beider Säuren der nämlichen Klasse doppelbrechender Körper angehören.

Die Weinsäure, in gewissen Mitteln gelöst und dem Einflusse niederer Temperaturen ausgesetzt, verliert allmälig ihre rechtsdrehende Kraft und nimmt die entgegengesetzte Drehkraft an. Die Versuche Pasteur's, die Säure in diesem Zustand festzuhalten, und somit sie in die linksdrehende Hemiëdrie der Traubensäure zu verwandeln, haben noch keinen Erfolg gehabt. Doch hat Pasteur bei dieser Gelegenheit die merkwürdige Beobachtung gemacht, dafs der weinsteinsaure Kalk, welcher in wässeriger Lösung rechts dreht, in Salzsäure gelöst linksdrehend wird, und umgekehrt die linksdrehende Hemiëdrie der Traubensäure in Salzsäure rechtsdrehend wird. Biot bemerkt, dafs diefs ein Fall einer eigenthümlichen Klasse von Erscheinungen sey. Die Moleküle optisch wirksamer Körper gingen, wenn diese mit optisch unwirksamen gemischt würden, mit den Molekülen dieser letzteren Verbindungen ein, wodurch das absolute Drehvermögen der Gröfse und selbst der Richtung nach geändert werden könne. Doch seyen diese Aenderungen bei neu-

tralen Lösungsmitteln, wie Wasser und Alkohol, meist sehr gering.

Es ist natürlich, dafs Pasteur dem Gedanken Raum gab, dafs die hemiëdrische Ausbildung in zwei symmetrisch entgegengesetzten Formen und ein entgegengesetztes optisches Drehvermögen stets miteinander verbunden vorkämen. Seine Untersuchungen am schwefelsauren Zink und der schwefelsauren Magnesia haben jedoch diese Ansicht vorerst nicht bestätigt, da diese Salze, obgleich sie solche hemiëdrische Bildung haben, doch keine Spur einer Wirkung auf das polarisirte Licht zeigen. Pasteur bemerkt, dafs es denkbar sey, dafs die genannten Salze in ihren Lösungen ein Atom Wasser und damit gerade die Anordnung ihrer Molekulargruppen verlören, welche Grund der hemiëdrischen Bildung sey. — Biot macht übrigens darauf aufmerksam, dafs alle bis jetzt bekannten Körper mit molekulärem Drehvermögen organischen Ursprungs seyen und keines der künstlich dargestellten chemischen Producte ein solches Vermögen besitze.

Bouchardat *) hat, gestützt auf die Arbeiten Biot's, wonach die Kraft, welche die Polarisationsebene dreht, den Molekülen selbst innewohnt, geschlossen, dafs die Säuren, welche aus neutralen, auf die Polarisationsebene wirkenden Körpern entstehen, ebenfalls auf das Licht wirken müssen, vorausgesetzt, dafs das wirksame Molekül dabei nicht zersetzt oder gänzlich umgesetzt würde. — Dieser Schlufs hat sich bestätigt für die Mandelsäure, welche aus dem Amygdalin durch Behandlung mit Baryt, allein unter Abscheidung von Ammoniak, gebildet wird, er hat sich ferner bestätigt für die Camphorsäure, in welcher das Molekül des Camphors an Sauerstoff gebunden, übrigens ungeändert, enthalten ist. Die weingeistige Lösung der Camphorsäure gab in einer Röhre von 299^{mm} Länge eine Ablenkung

*) Inst. 1849, 73; Compt. rend. XXVIII, 319 und 321.

von 12° zur Rechten, mit $\frac{1}{14}$ ihres Volums flüssigem kaustischem Natron gesättigt, sank die Ablenkung auf 7° und stieg bei Zusatz von $\frac{1}{14}$ Volum Salzsäure wieder auf 11°. Die ablenkende Kraft des Moleküls ist = 38°,875 zur Rechten. Sie wird durch Sättigen mit Alkali bedeutend vermindert, aber dann durch Zusatz einer starken Säure wieder hergestellt. — Biot erinnert daran, dafs man seither nur die Wirkung *einer* Säure auf die Polarisationsebene, der Weinsäure nämlich, gekannt habe, dafs diese aber wegen ihres abnormen Dispersionsgesetzes zu optisch-chemischen Untersuchungen weniger geeignet gewesen, während die Mandelsäure und Traubensäure, deren optische Eigenschaften neuerdings studirt wurden, zu theuer oder selten seyen und dafs darum durch Einführung der Camphorsäure in das Gebiet der optischen Untersuchungen einem fühlbaren Mangel abgeholfen worden. Die Aethyl- und Methylcamphorsäure würden ebenfalls brauchbar seyn, und ihre Verbindungen mit organischen Basen, ihre Lösungen in Essigsäure und Alkohol, verglichen mit denjenigen des Camphors einen interessanten Gegenstand der Forschungen darbieten. Es sey nicht ganz unwahrscheinlich, dafs selbst der Weinsteinsäure ein optisch wirksames, neutrales organisches Radical zu Grunde liege.

In diesen Annalen sind die Arbeiten Biot's *) mitgetheilt worden, aus welchen hervorgeht, dafs die Kraft, von welcher die Drehung der Polarisationsebene beim Durchgang des Lichtes durch gewisse Substanzen abhängt, den Molekülen selbst innewohnt und nicht Folge einer bestimmten Anordnung der Theilchen ist. — Eine unmittelbare Folge aus diesem Satze ist, dafs diejenigen Körper, welche in Auflösungen sich in der genannten Art optisch wirksam erweisen, wie Zucker, Camphor, Weinsteinsäure, dieselbe Eigenschaft nicht nur im starren Zustand im Allgemeinen behalten müssen, sondern dafs auch das Mafs der

*) LII, 186.

Molekularkraft unverändert fortdauert. Der experimentellen Prüfung dieser Consequenz standen übrigens erhebliche Schwierigkeiten im Wege. Gehen die Körper aus dem geschmolzenen Zustand in die starre amorphe Aggregatform über, so entstehen meist im Innern Risse oder Schichten von ungleicher Dichte, wodurch Undurchsichtigkeit oder Polarisationserscheinungen anderer Art entstehen, welche das Phänomen der Drehung der Polarisationsebene verdecken. Läfst man die Körper krystallisiren, so wird die Circularpolarisation durch die viel stärkere Doppelbrechung verdeckt. Herschel*) hätte hieraus übrigens nicht schliefsen dürfen, dafs jene Substanzen im starren Zustande überhaupt keine circularpolarisirende Kraft mehr besitzen; in Richtung der optischen Axen würde man an geeigneten Zucker- und Weinsteinsäurekrystallen die Drehung der Polarisationsebene eben so gut wahrnehmen, als diefs in Richtung der optischen Axe des Bergkrystalls der Fall ist. — Der letztere Körper scheint zwar die Biot'sche Ansicht nicht bestätigen zu wollen, indem Opal, Hyalith, Tabasheer, amorphe Kieselsäure, ebensowenig als kieselsaure Salze Circularpolarisation zeigen. Biot hält es indessen für wahrscheinlich, dafs mit den Molekülen des Quarzes bei der Umsetzung in den amorphen Zustand eine innere Veränderung vorgehe, wodurch denselben die circularpolarisirende Kraft benommen würde. — Der amorphe Zucker, welcher unter dem Namen *Gerstenzucker* bekannt ist, diente Biot, seine Ansicht über die circularpolarisirende Molekularkraft zu beweisen, indem diese Kraft bei dem starren und dem in Wasser gelösten Zucker fast ganz gleich gefunden wurde. — Eine weitere Bestätigung wurde Biot **) dadurch möglich gemacht, dafs Laurent reine Weinsäure sowohl, als Mi-

*) Lehre vom Lichte §. 1046.

**) Compt. rend. XXIX, 681.

schungen von Weinsteinsäure mit $\frac{1}{10}$, $\frac{2}{10}$, $\frac{3}{10}$ Borsäure in festem amorphem Zustande in gröfseren Stücken vollkommen durchsichtig darzustellen wufste.

Wenn e die Menge Wasser bedeutet, welche in der Gewichtseinheit einer wässerigen Lösung von Weinsteinsäure enthalten ist, und wenn (α) die spec. Rotationskraft dieser Lösung bezeichnet, so fand Biot *) früher :

$$(\alpha) = A + B \cdot e$$

worin A mit der Temperatur veränderlich, B constant und wenn man den Decimeter als Einheit annimmt, nahe $= 14°,3154$ ist. Die Constante A wird, bei 21 bis 22° etwa, gleich Null, sie ist für höhere Temperatur positiv, für niedere negativ, was resp. einer Drehung rechts oder links entspricht. Für reine Weinsteinsäure, für welche $e = 0$, müfste also bei den gewöhnlichen Temperaturen die Drehung der Polarisationsebene nach der Rechten oder der Linken sehr klein oder ganz Null seyn. — Wurde geschmolzene Weinsteinsäure noch siedend in rechteckige, aus Spiegelglas construirte Gefäfse gegossen, so übte sie bei dieser hohen Temperatur eine sehr bedeutende rechtsdrehende Kraft auf den polarisirten Strahl aus. Diese Wirkung nahm beim allmäligen Erkalten immer mehr ab und eine feste Masse von 70^{mm} Höhe lenkte bei 15° Temperatur den mittleren Strahl nur noch 2° zur Linken ab. Diese Ablenkung stieg, wie nach der obigen Formel zu erwarten war, auf 5° zur Linken, wenn die Temperatur auf 3°,5 sank. Die Ablenkung des rothen Strahles wurde in diesem Falle $= -3°,28$ gefunden, während die Formel nur einen halben Grad mehr giebt. — Die Versuche mit den Gemengen von Weinsteinsäure und Borsäure zeigen, dafs die optische Molekularkraft sich in folgender Form :

*) Diese Annalen LII, 201.

$$(\alpha) = A + B e$$

ausdrücken läfst, worin e den Antheil Borsäure in der Gewichtseinheit des Gemenges ausdrückt. — Die weinsteinsauren Alkalien, namentlich das weinsteins. Natron und Kali, erkalten, nachdem man sie in ihrem Krystallwasser geschmolzen, in vollkommen durchsichtigen Massen und geben die Fortdauer der molekulären Rotationskraft in denselben durch bedeutende Ablenkungen kund.

Zur Photographie.

So oft wiederholt und so sorgfältig auch die Einwirkung des Lichtes auf lichtempfindliche Substanzen studirt worden ist, so sind doch die Resultate bis auf den heutigen Tag schwankend und einander widersprechend geblieben. Ausgemacht ist es, dafs das blaue Ende des Spectrums eine kräftigere chemische Wirkung ausübt, als der rothe und gelbe Theil, dagegen widersprechen sich die Ansichten der Forscher immer noch darin, dafs einige den letzteren Strahlen auch eine selbstständige chemische Wirkung zuschreiben, während andere ihnen nur die Fähigkeit zugestehen, die von den blauen und namentlich den violetten Strahlen begonnene Wirkung fortzuführen, und wieder Andere im Gegentheil annehmen, dafs die begonnene Wirkung durch Bestrahlung mit rothem und gelbem Licht zerstört werde. — Um diese Widersprüche einigermafsen auszugleichen, gelangte man zu der Annahme, dafs jene Wirkungen je nach der Natur der lichtempfindlichen Substanz *), dafs sie mit der Tages- **) und Jahreszeit ***),

*) Claudet in Phil. Mag. [3] XXXII, 88 u. 199; in Ann. chim. phys. [3] XXII, 332 u. 348.

**) Favre u. Silbermann in Inst. 1848, 309.

***) Draper in Phil. Mag. [3] XXX, 87.

ja mit der geographischen Breite *) und der Höhe über der Meeresfläche characteristische Veränderungen erlitten, Annahmen, wodurch freilich die Theorie der photographischen Processe nicht gerade vereinfacht worden ist. — Ein hierhergehöriger Versuch rührt von Favre und Silbermann her. Sie füllten 50 Glasröhrchen mit einem Gemenge von Chlorwasserstoff, stellten sie längs der Wand eines engen Troges auf, so dafs die Gase über Salzwasser abgesperrt waren, und liefsen das Farbenbild darauf fallen. Das Niveau, zu welchem sich die Salzlösung unter Einwirkung des Lichtes in den verschiedenen Röhrchen erhob, machte dem Auge die Wirkung der Farbenstrahlen anschaulich. Aus diesem Versuche soll sich ergeben haben, dafs die gröfste chemische Wirkung in der Frühe bei der Fraunhafer'schen Linie H des Spectrums, Mittags bei G, Abends bei F liege.

Die neueste Arbeit über den berührten Gegenstand ist von Claudet **) geliefert worden. In einer früheren Arbeit hatte er als ganz allgemeinen Satz ausgesprochen, dafs jede Strahlenart eine ganz eigenthümliche photogenische Wirkung ausübe, welche zugleich die jeder andern Strahlenart aufhebe. Diese Ansicht ist jedoch von ihm wieder verlassen worden. Indem er sich zunächst ganz an den eigentlichen Daguerrotypprocefs hält, unterscheidet er die Wirkung der Lichtstrahlen auf Silberplatten, welche entweder mit Brom-Jod, oder mit Jod allein, dann aber längere Zeit, als es gewöhnlich beim Daguerrotypiren geschieht, behandelt worden, von der Wirkung auf jodirte Platten der gewöhnlichen Art. Den Platten der ersten Art werde durch das Licht in etwa $\frac{1}{10000}$ Secunde Verwandtschaft zu Quecksilberdämpfen ertheilt, hierbei würden die vom Licht getroffenen Stellen geschwärzt, so dafs zunächst ein negatives Bild entstehe, welches durch Quecksilberdämpfe erst

*) Draper in Phil. Mag. [3] XXX, 87.
**) Phil. Mag. [3] XXXV, 374.

in ein positives übergeführt würde, allein zersetzt werde bei diesem Vorgange das Brom-Jodsilber nicht. Die Wirkung der Bestrahlung könne durch eine nachfolgende durch rothe orangene und gelbe Strahlen leicht wieder aufgehoben werden. — Verschieden von dieser Wirkung, welche dem eigentlichen Daguerrotypprocesse zu Grunde liege, sey eine andere, welche in weit längerer Zeit, in 2—3 Secunden etwa eintrete, und in einer Zersetzung des Brom-Jodsilbers bestehe, durch welche das Silber in Form eines weifsen, wahrscheinlich krystallinischen Pulvers abgeschieden werde, so dafs durch alleinige Anwendung des Lichtes, ohne Anwendung von Quecksilber, ein positives Bild hervortrete. Dieses Bild könne durch Anwendung von unterschwefligs. Natron nicht zerstört werden, da sich das Pulver hierin nicht löse. — Die Jodsilberplatten der gewöhnlichen Art sollen nach Claudet 100mal empfindlicher gegen die zweite, zersetzende Wirkung der Lichtstrahlen seyn, als das Brom-Jodsilber, während bezüglich der Wirkung, welche die Verwandtschaft zu Quecksilberdämpfen bedinge, das Umgekehrte stattfinde. Daher fänden denn die rothen, orangenen und gelben Strahlen, nachdem eine solche Jodsilberplatte kurze Zeit dem Tageslicht ausgesetzt gewesen, eine angefangene Zersetzung vor, welche sie fortsetzten.

Die Photographen müssen, wie Claudet bemerkt, bezüglich der Beurtheilung des Lichteffectes der Atmosphäre nothwendig grofsen Täuschungen ausgesetzt seyn, da die optisch wirksamsten, d. h. die hellsten Strahlen, von denjenigen gänzlich verschieden sind, welche die gröfste chemische Wirkung äufsern. Man solle nur ein Bild, welches man im Daguerrotypapparate abbilden wolle, zur einen Hälfte mit einem dunkelblauen, zur andern Hälfte mit einem hellgelben Glase bedecken. Gerade die erstere Hälfte, welche man durch die Glasdecke fast gar nicht sehen könne, bilde sich gut ab, die zweite, welche ganz deutlich zu sehen sey, erscheine auf der Silberplatte gar nicht. Claudet empfiehlt daher zur Beurtheilung der chemischen

Wirkung der Tageshelle sein Photographometer *), welches er noch weiter verbessert, indem er in der festen Metallplatte anstatt einer horizontal gerichteten Reihe von 7 runden Löchern, 4 oder 8 solcher Reihen angebracht hat, die eine nach der andern, nach dem ersten, zweiten, vierten etc. Herabgleiten der beweglichen Platten geschlossen werden. Die chemischen Wirkungen, welche hierbei auf die unter den Löchern liegenden Theile der lichtempfindlichen Platte ausgeübt werden, bilden dem Maſse nach eine Scale von 1, 2, 4 bis 512 Einheiten bei Anwendung von 4 horizontalen Reihen, und von 1, 2, 4 bis 8192 Einheiten bei Anwendung von 8 Reihen.

Da auch bei achromatischen Linsen, namentlich, wenn sie zu chemisch-optischen Zwecken besonders berechnet sind, der chemische Brennraum nicht mit dem optischen zusammenfällt, so theilt Claudet eine von Knight **) erfundene Methode mit, den chemischen Brennraum aufzusuchen. Man bringt zuerst den Rahmen mit der Glastafel an die Stelle des optischen Brennraums, also an die Stelle des schärfsten sichtbaren Bildes, nimmt die Glastafel weg und stellt in den Rahmen eine jodirte Silberplatte senkrecht, jedoch gegen die Axe des Instrumentes etwas geneigt auf, so daſs ihre Ebene mit derjenigen, in welcher die Glastafel vorher lag, sich nach einer senkrechten Linie in der Mitte des Feldes schneidet. Hat man ein bedrucktes oder mit schwarzen Linien bezogenes Blatt als Gegenstand gewählt und läſst dasselbe abbilden, so zeigt es sich sehr deutlich, wie weit der chemische Brennraum vor oder hinter den optischen fällt, indem an der betreffenden Stelle der Silberplatte allein ein scharfes Bild entsteht. Die Platte oder der horizontale Theil des Rahmens ist mit einer Theilung versehen, so daſs man ablesen kann, wie weit das Linsensystem vor-

*) Diese Annalen LXVIII, 191.

**) Phil. Mag. XXXV, 384.

oder zurückgeschoben werden mufs, damit der chemische Brennraum dahin fällt, wo vorher der optische lag.

Farbige Lichtbilder.

E. Becquerel hat nunmehr seine, bereits im vorigen Jahre angezeigte Methode der Anfertigung farbiger Lichtbilder *) ausführlicher beschrieben **), es ist jedoch aus dieser umständlicheren Erörterung wenig Neues von Wichtigkeit zu schöpfen. — Die beste Bereitungsart der Platte besteht darin, dafs man sie in ein durch Salzsäure (125 CC. gewöhnlicher Salzsäure auf 1 Liter destillirten Wassers) angesäuertes Wasser stellt als positiven Pol einen Volta'schen Säule, so dafs das Chlor im Entstehungszustande mit der Platte zusammenkommt. Die Platte geht im Zeitraum einer Minute durch die graue, gelbliche, violette in bläuliche und grünliche Farbe über, dann wieder durch gräulich, rosenroth und violett in blau. Vor diesem zweiten Blau, also beim zweiten Violettroth bricht man die Operation ab, wäscht die Platte mit destillirtem Wasser und trocknet über der Weingeistlampe, indem man zugleich auf die Oberfläche bläst. Diese zubereitete Platte hat eine dunkelviolette Färbung, ist äufserst empfindlich und mufs defswegen im Dunkeln aufbewahrt werden. Vor dem Gebrauch macht man die Oberfläche durch Streichen mit einem baumwollenen Tupfbällchen glänzend. Läfst man ein Sonnenspectrum von 4—5 CM. Länge darauf fallen, so erhält man bei schwacher und rascher Bestrah-

*) Diese Annalen LXVIII, 193.

**) Ann. chim. phys. [3] XXV, 447; Pogg. Ann. LXXVII, 512; Bericht darüber Compt. rend. XXVIII, 200; Inst. 1849, 67; Arch. phys. nat. XI, 34.

lung ein mattes, übrigens wie das Spectrum gefärbtes Bild. Bei längerer Einwirkung bildet sich zunächst das Roth stark aus und dunkelt bald, indem sich aufserhalb der Linie A ein dunkles Flohbraun oder eine Amaranthfarbe herstellt. Orange und Gelb tritt weniger hervor, Grün, Blau und Violett bilden die schönsten Theile des Spectrums, aufserhalb der Linie H, wo das Spectrum ein schwaches Lavendelgrau zeigt, bildet sich ein graulicher Streif ab. — Becquerel fand weiter, dafs durch Erhitzung die Empfänglichkeit der Platte für die verschiedenen Farbenstrahlen modificirt werden kann. Wenn man über der Weingeistlampe bis nahe 100° C. erhitzt, nimmt die empfindliche Schicht eine schwach-röthliche Färbung an, bei fortgesetzter Erwärmung wird sie rosenroth und noch unterhalb dem Rothglühen schmilzt das Chlorsilber. — Natürlich darf man so weit nicht gehen. Hatte starke Erhitzung stattgefunden, so macht weifses diffuses Licht einen weifsen positiven Eindruck. Das Bild des Spectrums wird heller, aber die Farben verschwinden von dem Gelb und Orange nach den Enden des Spectrums hin immer mehr, indem an ihrer Stelle Weifs auftritt. — Am besten ist es etwa bis 100° zu erhitzen, so dafs die Platte eine etwas röthliche Farbe annimmt; auch ein Metallbad von Blei und Zinn leistet gute Dienste. Eine so behandelte Platte giebt alle Farben des Spectrums, auch das Gelb gut wieder. Wendet man statt einer runden Oeffnung eine feine Spalte an, welche durch einen Heliostaten Licht erhält, so kann man selbst die stärkeren Fraunhofer'schen Linien A, B, C, F, H auf der Platte erhalten, nur bedarf es des dünneren Lichtes wegen einer längeren Einwirkung, etwa von 1—2 Stunden. Durch einen 1 bis 2 CM. dicken Schirm von schwefelsaurem Chinin kann man alle Strahlen jenseits der Linie H im Violett wegfangen, so dafs das Abbild des Spectrums auf dieser Seite scharf begrenzt erscheint. — Um die Farbentöne gefärbter Gläser zu erhalten, mufs man erhitzte Platten

anwenden und einen Schirm von schwefels. Chinin einschalten; doch bleiben die Farbentöne immer schwach und haben einen Stich ins Violette wegen der eignen Farbe der empfindlichen Substanz. Zerlegt man die Farbe des Glases durch ein Prisma, so bleiben auf der empfindlichen Platte die Stellen, welche den dunkeln Räumen des Spectrums entsprechen, unverändert.

Wenn man auf die zubereitete Platte einen colorirten Kupferstich legt, die bedruckte Seite der Platte zugewendet, dann eine Glastafel und einen Schirm von schwefels. Chininlösung darauf deckt und das Ganze dem Sonnenlichte aussetzt, überträgt sich die Zeichnung sammt Farben ziemlich gut. Die Bilder der Camera obscura bedürfen einer sehr langen Zeit (10 bis 12 Stunden unter den günstigsten Umständen) zu einer gehörigen Einwirkung. Doch gelang es Becquerel, einige Bilder mit schönen Farben darzustellen. Landschaftliche Ansichten gelangen nie, wahrscheinlich wegen der geringen Intensität des grünen Lichtes. — Dafs die photochromatischen Bilder bei weiterer Einwirkung des Lichtes vergänglich sind, und dafs es noch nicht gelungen ist, sie zu fixiren; ist bereits früher angeführt worden *).

Lichtbilder auf Papier.

Niepce de St. Victor hat zuerst eine dünne Schichte Albumin, welches vorher mit salpetersaurem Silber gemischt worden, als lichtempfindliche Substanz zur Darstellung von Photographieen angewendet, und Blanquart-Evrard **) hat

*) Diese Annalen a. a. O.

**) Compt. rend. XXIX, 215.

den Ideen jenes Künstlers entsprochen, indem er eine Albuminschicht auf Glas zur Darstellung des negativen Bildes (matrice), welches der Anfertigung positiver Lichtbilder auf photographischem Papier immer vorangehen mufs, gebrauchte. Die so gewonnenen negativen Bilder sind unveränderlich am Lichte, sie verlieren keine ihrer Eigenschaften nach jeder beliebigen Anzahl von Nachbildungen, sie können, wenn sie Schaden gelitten haben, wieder hergestellt werden, und geben bei jeder Beleuchtung gute Resultate. — Die Darstellung der negativen Bilder geschieht auf folgende Weise: Man bringt in ein tiefes Gefäfs eine gewisse Menge Eiweifs, trennt davon die festen, undurchsichtigen Theile und hält jede Verunreinigung fern. Man fügt alsdann 15 Tropfen gesättigter Jodkaliumlösung zu, schlägt das Eiweifs zu Schnee und läfst es dann ruhen, bis es wieder flüssig geworden. Man reinigt alsdann die Spiegelplatte, deren man sich bedienen will, mit Alkohol, legt sie auf eine Unterlage, über welche sie hinausragt und gielst eine hinreichende Menge Albumin darauf und fährt mit einem Stückchen Spiegelglas mehrmals über die Oberfläche, um das Albumin überall in so innige Berührung mit dem Glase zu bringen, dafs diefs noch davon bedeckt bleibt, wenn man die Platte an einem Ecke hebt, um das überflüssige Albumin ablaufen zu lassen. Man bringt alsdann die Platte wieder in die horizontale Lage und läfst trocknen.

Ist das Albumin vollkommen trocken, so setzt man die Platte so lange einer hohen oder sehr niederen Temperatur aus, bis die Albuminschicht voller Risse erscheint. Um sie alsdann gleichzeitig auf ihrer ganzen Fläche in Berührung mit der salpetersauren Silberlösung zu bringen, gielst man diese Lösung etwa einen halben Centimeter hoch in ein flaches Gefäfs mit ebenem Boden, neigt dieses Gefäfs unter etwa 45° und setzt die Platte, die Albuminschicht zuunterst, mit ihrem einen Rande ein und läfst Platte und Gefäfs plötzlich in die horizontale Lage

zurückfallen. Sogleich nimmt man die Platte wieder heraus, schwenkt sie im Wasser hin und her, und läfst sie dann abtropfen, indem man sie am einen Eck hält und das andere stark auf den Tisch aufstöst.

Die so präparirten Platten können trocken oder feucht angewendet werden, man kann, nachdem die Einwirkung des Lichtes in der Kammer stattgefunden, die Bilder entweder sogleich, oder erst nach längerer Zeit zum Vorschein bringen. Zu diesem Zwecke bringt man die Platte in ein gesättigtes Bad von Gallussäure, welcher man etwas in Essigsäure gelöstes salpetersaures Silber zugesetzt hat. Man thut wohl, die Platte aus der Gallussäure zu nehmen, ehe das Bild den vollen Ton angenommen hat, da man leicht durch späteres Eintauchen noch verstärken, aber, wenn die Töne einmal zu dunkel geworden, Nichts wieder wegnehmen kann. — Man wäscht hierauf die Platte in Wasser, zieht sie durch eine Lösung von Bromkalium (30 Grm. auf 100 Grm. Wasser), wäscht abermals und läfst sie dann in horizontaler Lage in der dunkeln Kammer abtrocknen. — Auf diese Weise erlangt die Albuminschicht eine Härte und Festigkeit, dafs man sie, wenn man die Glasplatte anderweit gebrauchen will, nur durch energische Mittel, wie z. B. Cyankalium, vollkommen wegnehmen kann.

Die positiven Bilder werden gerade so gemacht, wie bei der Anwendung von negativen Bildern auf Papier.

Martin *), welcher von der kaiserl. Academie zu Wien unterstützt, die Methoden der Darstellung von Lichtbildern auf Papier zu vervollkommnen bestrebt ist, hat gefunden, dafs es vortheilhaft ist, anstatt wie Talbot und Blanquart **) das Papier zuerst mit Silbersalzlösung, dann mit Jodkaliumlösung zu überstreichen, nur die beiden letzten Operationen vorzunehmen,

*) Wien. Acad. Ber. 1849, V, 81.

**) Diese Ann. LXVIII, 194.

indem das Papier dann für die leisen Abstufungen der Halbschatten weit empfindlicher werde. — Ferner soll man zum Hervorrufen des Bildes weniger concentrirte Lösung von Gallussäure anwenden, als Blanquart diefs empfiehlt, indem man dann weit kräftigere Bilder erhalte. — Namentlich aber schreibt Martin seiner Fixationsmethode die Eigenschaft zu, die Bilder sehr rein, durchsichtig und kräftig darzustellen. Diese Methode besteht darin, dafs man das Bild zuerst mit etwas Weingeist auswäscht und dann in siedendheifse Lösung von unterschwefligsaurem Natron bringt. Martin's Vorschriften bezüglich der einzelnen Flüssigkeiten sind die folgenden: I. *Negative Bilder:* 1) 1 Loth Jodkalium in 20 Loth destillirtem Wasser gelöst und mit 8—10 Tropfen conc. Cyankaliumlösung versetzt; 2) 1,25 Loth Höllenstein in 20 Loth destillirtem Wasser aufgelöst und mit ½ Loth starker Essigsäure versetzt; 3) concentrirte Gallussäurelösung; 4) Weingeist; 5) 2 Loth unterschwefligs. Natron in 20 Loth destillirtem Wasser gelöst. II. *Positive Bilder:* 6) 168 Gran Kochsalz in 20 Loth destillirtem Wasser gelöst; 7) 2 Loth Höllenstein in 20 Loth destillirtem Wasser gelöst; 8) 2 Loth unterschwefligs. Natron in 20 Loth destillirtem Wasser gelöst und mit einer Lösung von 30—40 Gran Höllenstein in 1 Loth Wasser versetzt. Man giefst die Silbersalzlösung in einem dünnen Strome unter immerwährendem Umrühren in die Natronlösung.

Die sehr ausführlichen Vorschriften über den ganzen Mechanismus des Photographirens kann man am angeführten Orte nachsehen.

Brooke *) beschreibt folgende Methode der Zubereitung von Papier, welches zu photographischer Selbstregistrirung also für eine längere Zeit andauernde Wirkung dienen soll.

*) Chem. Gaz. 1849, 412.

daher die Richtkraft der Nadel $D = \frac{\pi^2}{t^2} . K = 411{\cdot}400$, und die ablenkende Kraft F des Stromes, da die Annäherung des Wismuthstabes 44,545 Scalentheile, der Abstand des Spiegels von der Scala 2347 Scalentheile betrug :

$$F = \frac{44{,}545}{4694} . D = 3903.$$

Diese ablenkende Kraft ist gleich dem Product aus dem diamagnetischen Momente (Δ) des Wismuthstabes, mal dem Sinus des Winkels (φ), den er mit der Axe der Rolle bildet, multiplicirt mit dem Wirkungsmomente (Γ) des galvanischen Stromes auf einen Körper im Mittelpunkt der Rolle, mal dem Cosinus des Winkels φ. — Das galvanische Moment (G) des Stromes wurde nach der bekannten Methode mittelst Ablenkung einer Magnetnadel gefunden :

$$G = 1{\cdot}170{\cdot}000{\cdot}000{\cdot}000.$$

Der Halbmesser der Rolle war $R = 340^{mm}$, und somit $\Gamma = \frac{2\,G}{R^3} = 596$. Aus der Gleichung $\Gamma\,\Delta \sin\varphi \cos\varphi = 3903$, berechnet sich demnach, $\Delta = 13{,}1$. Die Einheit des galvanischen Momentes entspricht daher einem diamagnetischen Momente $\frac{13{,}1}{596} = 0{,}022$ und auf die Gewichtseinheit Wismuth kommt ein Moment $= \frac{1}{14{\cdot}000{\cdot}000}$, während 1 Mgr. stark magnetisirten Strahles ungefähr 400 magnetische Einheiten enthält. — Wenn die horizontale Composante des Erdmagnetismus = 1,84 ist, so erzeugt diese in der Gewichtseinheit Wismuth eine diamagnetische Kraft, etwa 3000 Millionen mal schwächer, als die in der Gewichtseinheit zur Sättigung magnetisirten Stahles enthaltene magnetische Kraft.

Die unregelmäfsigen Erscheinungen, welche bei diamagnetischen Versuchen Wismuthcylinder darboten, welche in

Glasröhren gegossen waren, veranlafsten Faraday *), krystallisirtes Wismuth einer besonderen Untersuchung im Felde des Electromagneten zu unterwerfen. Er fand, dafs die gewöhnlichen diamagnetischen Erscheinungen bei einem Wismuthkrystalle durch eine andere Kraft überwogen und verdeckt werden, welche an die krystallinische Form gebunden ist und mit Zerstörung dieser Form völlig verschwindet, so dafs dann erst die diamagnetische Wirkung allein übrig bleibt.

Das Wismuth krystallisirt, wie Rose **) gezeigt hat, nicht, wie man seither annahm, im regulären, sondern im hexagonalen Systeme, die gewöhnlichen Krystalle sind Rhomboëder, wenig vom Würfel verschieden, verlängert in der Richtung der Hauptaxe, so dafs der Endkantenwinkel 87° 40′ beträgt. Faraday's Beobachtungen und Messungen in dieser Beziehung stimmen mit denjenigen Rose's überein. Senkrecht auf die krystallographische Hauptaxe spaltet das Wismuth am besten. — Alle Versuche Faraday's, deren er sehr zahlreiche mit den mannigfaltigsten Abänderungen anstellte, stimmen darin überein, dafs die krystallographische Hauptaxe, also die zur besten Spaltungsfläche senkrechtstehende Linie im magnetischen Felde das Bestreben zeigte, sich axial zu stellen. — Die axiale Stellung trat mit der gröfsten Kraft ein, wenn der Krystall oder eine Gruppe von gleichgerichteten Krystallen an einem Seidenfaden in Mitten der horizontalgerichteten Magnetpole so aufgehängt wurde, dafs die krystallographische Hauptaxe horizontal schwingen konnte. Fiel letztere dagegen in die verticale Richtung des Fadens, so war die Krystallrichtkraft, von Faraday *Magnekrystallkraft* genannt, verschwunden oder vielmehr wirkungslos, das Wismuth zeigte dann die Erscheinungen

*) Arch. phys. nat. XII, 89 aus Phil. Trans. 1tes Semest. 1849; Pogg. Ann. LXXVI, 144.

**) Pogg. Ann. LXXVII, 148.

des Diamagnetismus in voller Reinheit. — Die Magnekrystallkraft wirkt nur Richtung gebend, während Wismuthkrystalle so gut wie eine unkrystallinische Masse von jedem Pole für sich diamagnetisch abgestofsen werden. Faraday glaubt bemerkt zu haben, dafs auch unter dem Einflufs des Erdmagnetismus die Magnekrystallaxe, d. h. die krystallographische Hauptaxe des Wismuths Richtung annimmt und zwar die der Inclinationsnadel, doch hält er es für nöthig diese Versuche zu wiederholen, ehe er diese Thatsache als ausgemacht annehmen will.

Wenn man eine krystallinische Wismuthmasse schmilzt und schnell erkalten läfst, so dafs kleine Krystalle in verworrener Anordnung entstehen, oder wenn man Wismuthpulver in einer Röhre aufhängt, bemerkt man keine Spur von magnekrystallinischer Richtkraft mehr. Faraday setzte drei Plättchen, welche aus einem regelmäfsig ausgebildeten Wismuthkrystalle in Richtung der leichtesten Spaltbarkeit geschnitten waren, rechtwinklig zusammen und begreiflicher Weise hatte auch diese Combination keine magnekrystallinische Richtkraft mehr.

Offenbar ist die sphärische oder Würfelform eines Wismuthkrystalls die beste, wenn man die Wirkung der Magnekrystallkraft ungestört von den Erscheinungen des Diamagnetismus beobachten will, da letztere durch das Vorherrschen einer Dimension begünstigt werden. Krystalle von den angegebenen Formen nahmen die axiale Richtung zwischen den Polen schwacher Hufeisenmagneten entschieden an. Wo man sie hinbrachte im magnetischen Felde, *immer stellte sich die Axe der Magnekrystallkraft parallel oder tangential der durch den Ort gehenden Magnetkurve oder Magnetkraftlinie*, so dafs ein solches Stück eines Wismuthkrystalls die besten Dienste leistet, wenn es sich darum handelt, die Richtung der Magnetkraftlinien auf experimentellem Wege auszumitteln.

Wenn man bei Anwendung von Electromagneten spitze Polenden gebraucht, so weichen die Magnetkraftlinien nach der

Mitte des Feldes stark auseinander und die Intensität der magnekrystallinischen Wirkung ist hier bedeutend vermindert. Man wählt daher besser breite Polflächen, zwischen welchen die Magnetkraftlinien noch bis zu beträchtlichem Abstand von der Mittellinie der Axe parallel laufen. — Bringt man in das Feld oder in die Nähe desselben Stückchen weichen Eisens, Drahtstückchen oder kleine Magnete, so wird im Allgemeinen die Lage des axial gerichteten Wismuthkrystalls geändert, entsprechend den Störungen, welche in der Lage der Magnetkraftlinien eintreten. Je nachdem man Wismuthstücke anwendet, deren Magnekrystallaxe in Richtung ihrer Länge oder Dicke fällt, bieten jene Aenderungen der Lage den Anschein von Anziehung oder Abstofsung dar, aber immer läfst sich die neue Gleichgewichtslage auf das Gesetz des Parallelismus der Magnekrystallaxe und der Magnetkraftlinien zurückführen.

Wie im Felde des Electromagneten, oder selbst ziemlich schwacher Hufeisenmagnete, so bewährt sich die magnekrystallinische Kraft auch unter dem Einflufs einer electrischen Spirale, die krystallographische Hauptaxe des Wismuthkrystalls richtet sich der Axe der Spirale parallel.

Um den Einflufs der Umgebung auf die magnekrystallinische Richtkraft des Wismuths kennen zu lernen, befestigte Faraday die Magnetpole in 2 Zoll Abstand, hing einen Wismuthkrystall in der Mitte des magnetischen Feldes auf und beobachtete seine Gleichgewichtslage und Schwingungszahl. Er brachte alsdann Wismuthblöcke von 2 Quadratzoll Grundfläche und $\frac{1}{4}$ Zoll Dicke zwischen die Pole und den Krystall, ohne jedoch einen Einflufs auf letzteren wahrnehmen zu können. Wurde der Krystall zwischen den Polen des Hufeisenmagneten in Wasser aufgehangen, so nahm er dieselbe Lage ein, wie in der Luft und es waren eben so viele Umdrehungen des Fadens erforderlich, um den Krystall im Wasser aus der axialen in eine diametrale Richtung überzuführen als für die gleiche Ver-

änderung in der Luft nöthig gewesen waren. — Ganz ebenso verhielt sich der Krystall in einer Eisenvitriollösung.

Auch das Antimon krystallisirt im hexagonalen System, es verhält sich hinsichtlich seiner Form und Spaltung dem Wismuth ganz ähnlich, Rose *) fand den Endkantenwinkel = 87° 35′. Das Antimon ist diamagnetisch und Faraday fand es ferner magnekrystallinisch und auch in dieser Beziehung dem Wismuth ähnlich. Doch traten bei dem Antimon noch besondere Erscheinungen ein, welche Faraday folgendermafsen beschreibt. Wenn die magnekrystallinische Axe horizontal gerichtet war, begab sich der Krystall, wenn die magnetische Kraft entwickelt wurde langsam in eine Richtung, als wenn er sich in einem widerstehenden Mittel bewegte. Entfernte man ihn aus der Gleichgewichtslage, so kehrte er dahin zurück und hielt ein, ohne Schwingungen zu machen. Bei manchen Krystallen trat die Eigenthümlichkeit nicht so entschieden hervor, man bemerkte eine oder zwei Schwingungen, aber niemals war die Bewegung so frei, wie bei dem Wismuth. — Hing man dann die magnekrystallinische Axe vertical, so konnte sich die ihr zukommende Richtkraft nicht äufsern. War der Krystall in Bewegung, wenn die magnetische Kraft hervorgerufen wurde, so hielt er plötzlich ein, und wenn in diesem Falle seine Längenrichtung weder äquatorial noch axial stand, so trat bei Unterbrechung des electrischen Stromes jedesmal eine rückgängige Bewegung ein; diese Bewegung war am Auffallendsten, wenn die Längenrichtung des Krystalls mit der Magnetaxe einen Winkel von 45° bildete. — Faraday schreibt diese Erscheinungen Inductionsströmen zu, welche in der Masse des Antimons gerade so hervorgerufen werden, wie im Kupfer und andern Metallen, wenn diese unter Einwirkung des Magnetismus stehen. Das Auftreten dieser Inductionsströme ist durch die

*) Pogg. Ann. LXXVII, 144.

innere Continuität der Masse und eine gewisse Ausdehnung in der zur Magnetaxe senkrechten Ebene bedingt, daher dann undichte Krystallgruppen und dünn gespaltene Plättchen bei horizontaler Richtung der Spaltungsfläche fast frei von jenen Strömen sind. Auch bei Anwendung schwacher Hufeisenmagnete sind die Inductionsströme äufserst schwach, daher unter Umständen die Anwendung solcher Magnete zur Untersuchung der magnokrystallinischen Erscheinungen am Geeignetsten sind. — Die Inductionsströme sind die Ursache, dafs man die Intensität der magnekrystallinischen Kraft des Antimons nicht wohl aus Schwingungen erkennen kann; man wird sich daher zu diesem Zwecke des Princips der Drehwage bedienen müssen.

Faraday *) fand weiter noch, dafs das *Arsen* magnekrystallinische Richtkraft zeigt, defsgleichen Iridium, Osmium, Titan und Tellur, Eisenvitriol und schwefelsaures Nickeloxyd. Keine Anzeige von Magnekrystallkraft gaben Zink, Kupfer, Zinn, Blei, Gold, Diamant, Steinsalz, Flufsspath, Boracit, Kupferoxydul, Zinnoxyd, Zinnober und Bleiglanz.

Die Magnekrystallaxe liegt bei dem Eisenvitriol senkrecht, beim Nickelsalz parallel der Längenaxe des Prismas. In Folge dieser Lage boten die Eisenvitriolkrystalle ein für den ersten Anschein sonderbares Verhalten dar. Es mufste sich nämlich die Längenaxe des Prismas zufolge der Magnekrystallkraft äquatorial stellen und wenn sie vorher schief gerichtet war, so wich der Krystall, wenn der Strom geschlossen wurde, scheinbar von den Magnetpolen zurück, trotz der magnetischen Natur desselben. Ein Wismuthstück, dessen Magnekrystallaxe mit seiner Längendimension zusammenfällt, bietet unter ähnlichen Umständen die entgegengesetzte Anomalie dar, es scheint sich, trotz seiner diamagnetischen Natur, den Magnetpolen zu nähern.

*) Pogg. Ann. LXXVI, 146.

Plücker *) fand diese Erfahrungen Faraday's in allen Einzelnheiten bestätigt. Das Verhalten des Antimons jedoch fand er gerade umgekehrt, wie Faraday es angegeben, indem sich bei allen seinen Versuchen die zur Hauptspaltungsrichtung senkrecht stehende krystallographische Hauptaxe äquatorial stellte. Ein dünnes Spaltungsblättchen richtete sich daher unter dem Einflufs der Magnekrystallkraft den Diamagnetismus überwindend axial. — Versuche mit Wismuthblättchen, bei welchen die Magnekrystallaxe vertical gerichtet in die Verlängerung des Fadens fiel, schienen Plücker anzudeuten, dafs aufser der magnekrystallinischen Hauptaxe noch eine zweite derartige Axe vorhanden sey, welche auf einer zweiten weniger vollkommenen Spaltungsfläche senkrecht stände. Die Platte zeigte nämlich auf der vollkommenen Spaltungsfläche drei sich unter Winkeln von 120° durchsetzende Systeme paralleler Streifen; ein System dieser Streifen war ganz entschieden vorherrschend, welche Form man nun der Platte geben mochte, sie stellte sich immer so, dafs die letztbezeichneten Streifen genau die äquatoriale Lage einnahmen.

Faraday **) hatte schon die Vermuthung gehegt, der Magnetismus möge, wie er dem ausgebildeten Krystall Richtung ertheilt, auch auf die sich zum Krystall lagernden Moleküle richtend wirken, so dafs z. B. geschmolzenes Wismuth im magnetischen Felde so anschiefse, dafs die Magnekrystallaxe oder krystallographische Hauptaxe des Rhomboëders sich axial richte. Die Versuche hatten jedoch seine Voraussetzung nicht bestätigt. Plücker ***) dagegen gelang es, diese Ansicht durch das Experiment zu bestätigen, auch Wiedemann †) gelangte zu

*) Pogg. Ann. LXXVI, 576.

**) Arch. phys. nat. XII, 109.

***) Pogg. Ann. LXXVI, 582.

†) Pogg. Ann. LXXVII, 537.

dem nämlichen Resultate. Plücker liefs geschmolzenes reines Wismuth zwischen den Magnetpolen langsam erkalten und es zeigte sich nach der Erstarrung, dafs die Ebenen der vollkommenen Spaltbarkeit vorherrschend nach äquatorialer Richtung lagen. In welcher Form man geschmolzenes Wismuth zwischen den Halbankern des Electromagneten, in einer Porcellanschale oder einem ausgehöhlten Kohlenstücke erkalten liefs, — wenn man auf die erstarrte Masse eine Linie in Richtung der Magnetaxe ritzte und die Metallmasse dann in der Lage, in welcher sie erstarrt war, an einem Seidenfaden aufhing, — so nahm die gedachte Linie nach einigen Oscillationen immer die axiale Richtung an. Nur wenn bei allzu ungünstiger Form das entgegenwirkende diamagnetische Moment allzu grofs würde, könnte eine Abweichung von der ursprünglichen Richtung eintreten.

Was die Natur der Magnekrystallkraft betrifft, so wollte Faraday *) dieselbe anfangs nicht als identisch ansehen mit der Kraft, welche nach Plücker **) die Abstofsung der optischen Axen der Krystalle bewirkt. Neuere Untersuchungen Plücker's haben indessen die Identität beider Kräfte aufser Zweifel gesetzt, sowie sie im Verein mit Wiedemann's Arbeiten der früher schon constatirten Einwirkungen der Magnetpole auf die optischen Axen eine verständliche Grundlage gegeben haben.

Plücker ***) fand zuvörderst, dafs die Magnetpole auf die optischen Axen aller Krystalle (mit Ausschlufs derjenigen des regulären Systems) wirken, aber keineswegs immer abstofsend, wie er früher geglaubt. Vielmehr werden die Axen der optisch-negativen Krystalle abgestofsen, die der optisch-positiven angezogen. Man hat diefs bei den einaxigen Krystallen auf

*) Pogg. Annal. LXXVI, 146.

**) Diese Annal. LXVIII, 149.

***) Phil. Mag. XXXIV, 450.

die Axe selbst, bei den zweiaxigen auf die Mittellinie, d. h. die den spitzen Winkel der beiden optischen Axen halbirende Linie zu beziehen. — Plücker fand *Diopsid*, einen positiven Krystall und *Cyanit* und *Topas*, beide negative Krystalle, besonders zur Bestätigung der obenerwähnten Thatsache geeignet. In diesen Krystallen macht die optische Mittellinie oder Magnekrystallaxe einen Winkel α mit der Axe der Prismen, daher die letztere, je nach der Aufhängung, alle möglichen Lagen annehmen kann, welche in die Krystallfläche fallen, deren Axe die Magnekrystallaxe und deren Winkel an der Spitze 2α ist. Nur ist die Axe des Kegels bei dem *Diopsid*, also dem positiven Krystalle, axial, bei dem *Cyanit* und *Topas*, also den negativen Krystallen, äquatorial gerichtet.

Der *Cyanit* bietet aber aufserdem noch eine interessante Erscheinung dar, indem er, unter dem Einflufs der magnetischen Erdkraft, allein Richtung annimmt, wie diefs Faraday auch bei dem Wismuth beobachtet zu haben glaubt. — Nähert man dem Nordende des gerichteten Krystalls den Südpol eines permanenten Magneten von hinreichender Stärke, um den Erdmagnetismus zu überwältigen, so wird die Magnekrystallaxe sich parallel der künstlichen Magnetkraftlinie richten, wie sie vorher in die Meridianebene des terrestrischen Magnetismus fiel. Da der Krystall immer das nämliche Ende nach Norden richtete, so glaubt Plücker eine Polarität der optomagnetischen oder magnekrystallischen Kraft annehmen zu dürfen.

In Beziehung ihres magnetischen Verhaltens hat Plücker bereits folgende Krystalle untersucht *) :

---

*) Pogg. Ann. LXXVIII, 427.

I. Negative einaxige Krystalle:		II. Positive einaxige Krystalle:	
1) Magnetische:	2) Diamagnetische:	1) Magnetische:	2) Diamagnet.:
Turmalin	Antimon	Arsenik	Wismuth
Beryll	Kalkspath.	Eisenvitriol	Quarz
Dioptas		Zinnstein	(schwach).
Arsenikblei		Scapolith	
Vesuvian.		Troostit.	

III. Negative zweiaxige Krystalle:		IV. Positive zweiaxige Krystalle:	
1) Magnetische:	2) Diamagnet.:	1) Magnetische:	2) Diamagnet.:
Rothes Blutlaugensalz	Antimonglanz	Cyanit	Kupferglanz
Staurolith	Arragonit	Augit	Bournonit
Glimmer	Salpeter.	Hornblende	Glaubersalz
Diopsid		Strahlstein	Gyps
Wolfram.			Topas.

Augit und der einaxige *magnetische Zinnstein* zeigten nach bestimmter Richtung magnetische Polarität, gerade wie der zweiaxige *Cyanit*. Eisenglanzkrystalle von Elba zeigten ein ganz besonderes Verhalten. Sie blieben in jeder Lage, in welcher sie einen Augenblick festgehalten wurden, in Ruhe, wie auch ihre Längendimension gegen die Linie der Pole gerichtet war. Plücker hält diese Erscheinung für die Folge eines bestimmten Grades magnetischer Coercitivkraft, die man, wie er meint, auch dem Strahle müsse ertheilen können. Ein durch zwei Spaltungsflächen begrenztes Plättchen jenes Krystalls stellte sich entschieden in den magnetischen Meridian und machte um diese Gleichgewichtslage rasche Oscillationen.

Wiedemann hat durch eine schöne Arbeit *) über die electrische Leitfähigkeit der Krystalle je nach der Richtung gegen die Hauptaxe, das Band gefunden, welches die Erschei-

*) Pogg. Ann. LXXVI, 404.

nungen, welche krystallisirte Körper im magnetischen Felde darbieten, mit den optischen und thermischen *) Eigenschaften derselben verknüpft. — Da es nicht wahrscheinlich war, durch Anwendung des galvanischen Stromes befriedigende Resultate zu erhalten, griff Wiedemann zu einem einfacheren Mittel. Er bestreute die zu untersuchenden Flächen mit einem feinen schlechtleitenden Pulver, wie Lycopodium, Mennige etc., befestigte sodann senkrecht über dem Mittelpunkt der Platte eine isolirte feine Spitze, z. B. eine Nähnadel, und theilte dieser positive, an der Electrisirmaschine entwickelte Electricität mit. Liegt das Pulver auf einer Glas- oder Harzplatte, so wird es durch die einströmende Electricität in einer kreisförmigen von Strahlen durchzogenen Figur von der Spitze weggeschleudert, ganz ähnlich, wie bei den sogenannten Lichtenberg'schen Figuren. Wendet man aber statt des Glases die Fläche eines Krystalls an, welcher nicht zum regulären Systeme gehört, z. B. ein Gypsblättchen, so sieht man, dafs das Pulver in einer Richtung beträchtlich weiter als in der darauf senkrechten fortgeschleudert wird, so dafs die blofsgelegte Fläche nicht ein Kreis, sondern eine ziemliche excentrische Ellipse vorstellt, deren Axen sich etwa wie 2 oder 3 zu 1 verhalten. Die Figur bleibt die nämliche, man mag die Spitze drehen, wie man will, so dafs also der Grund offenbar in der Krystallfläche zu suchen ist. Die Längsrichtung der Figur ist immer in einem Winkel von 25° etwa gegen die faserige Spaltungsrichtung des Gypses geneigt, oder bildet mit der, der Hauptaxe parallelen, glasigen Spaltungsrichtung des Gypses einen rechten Winkel.

Um zu zeigen, dafs nicht die Beschaffenheit der Oberfläche der Grund der erwähnten Erscheinung seyn könne, überzog Wiedemann dieselbe mit einer dünnen Schicht der Lösung von Schiefsbaumwolle in Aether, und erhielt bei starken La-

*) Diese Ann. LXVIII, 181.

dungen die nämlichen Resultate, wie vorher. — Bei geringeren Ladungen jedoch wurde das Pulver in diesem Falle an der Stelle festgedrückt, von welcher es an der freien Gypsfläche fortgeschleudert worden war, so dafs es, wenn man die Platte umwandte, wo das übrige Pulver abfiel, in einem Kreise um die Nadel hängen blieb. Noch besser zeigte sich dieser Effect, wenn die Gegenseite des Gypsblättchens mit Staniol beklebt und ableitend berührt wurde. Offenbar wird in diesem Falle dem Pulver keine Electricität von der Platte mitgetheilt, so dafs die der ersten Anziehung sonst immer folgende Abstofsung hier unterbleibt.

Bei Alaun, Flufsspath, sowie bei andern Krystallen des regulären Systems war die Figur stets kreisförmig.

Bei Arragonit, Apatit, Kalkspath, Turmalin breitete sich die Electricität am Weitesten in Richtung der Hauptaxe aus; in der auf die Hauptaxe senkrechten Richtung dagegen am Leichtesten bei essigsaurem Kalk-Kupferoxyd, Cölestin, Schwerspath, Gyps, Feldspath, Epidot.

Eine Vergleichung mit der optischen Eigenschaften der Krystalle ergiebt das merkwürdige Resultat, dafs die Körper, welche die Electricität in der Richtung ihrer Hauptaxe in derselben Zeit weiter fortpflanzen, als nach einer andern Richtung, zu den optisch negativen, alle übrigen (mit Ausnahme des Feldspathes) zu den optisch positiven Krystallen gehören, wo bei den optisch zweiaxigen der Character der krystallographischen Hauptaxe als mafsgebend angesehen wird. — Im Allgemeinen würde sich sonach, wenn die wenigen untersuchten Krystalle schon zu diesem Schlusse berechtigen, die Electricität auf den Krystallen in den nämlichen Richtungen am Raschesten verbreiten, in welchen auch das Licht am Schnellsten fortgeht.

Vergleicht man hiermit die Resultate*) von Senarmont's

*) Diese Annalen LXVIII, 182—184.

interessanter Arbeit über Wärmeleitung in Krystallen, so findet man, dafs zwischen den electrischen und thermischen Eigenschaften eine nahe Beziehung bestehen mufs.

Höchst auffallender Weise hat Senarmont *), nachdem Wiedemann's Arbeit zu Anfang des Jahres 1849 publicirt worden war, am 15. Dec. 1849 der Academie der Wissenschaften zu Paris, eine ganz gleiche Arbeit mitgetheilt, ohne Wiedemann nur mit einem Worte zu erwähnen. Senarmont spricht darin aus, dafs die oberflächige Verbreitung der Electricität mit den krystallographischen Eigenschaften Hand in Hand geht, also z. B. in den Krystallen des regulären Systems nach allen Richtungen hin gleich ist, in den optisch-einaxigen Krystallen aber sich in allen Richtungen senkrecht zur Hauptaxe gleich, nach der Hauptaxe selbst aber hiervon verschieden verhält; auf das characteristisch verschiedene Verhalten der optisch-negativen und optisch-positiven Krystalle macht Senarmont nicht aufmerksam. Seine Methode ist ganz die Wiedemann's, nur hat er noch ein zweites Mittel zugefügt, die ungleiche Verbreitung der Electricität auf Krystalloberflächen zu beobachten. Er läfst die Electricität aus der Spitze im Dunkeln und im luftleeren Raume auf die Krystallplatte strömen und sieht dann den electrischen Lichtnebel von kreisförmiger oder elliptischer Gestalt, je nach der Natur des Krystalls.

Wiedemann **) hatte aus seinen Versuchen über electrisches Leitungsvermögen der Krystalle geschlossen, dafs alle Krystalle, welche nicht zum regulären System gehörten, und nicht so aufgehängt seyen, dafs ihre Hauptaxe in die Verlängerung des Fadens fiele, Richtkraft zwischen den Enden zweier Leitungsdrähte zeigen müfsten. Ein Gypsblättchen z. B. kreisrund ausgeschnitten und in seinem Mittelpunkt so aufgehängt,

*) Pogg. Annal. LXXVII, 534.

**) Compt. rend. XXIX, 750.

dafs es horizontal schwingen kann und mit den Endpunkten eines Durchmessers die Enden zweier Leitungsdrähte berührt, mufs sich so stellen, dafs die Richtung der besten Leitung diese Verbindungslinie bildet. — Da indessen diese Versuche sich nur schwierig realisiren lassen, untersuchte Wiedemann, ob nicht auch die von Magnetpolen inducirten Molekularströme am Leichtesten sich in Ebenen bewegen möchten, welche auf der Richtung der geringsten Leitfähigkeit senkrecht stehen, so dafs in Folge hiervon die Krystalle bei freier Bewegung im magnetischen Felde jedesmal so gerichtet würden, dafs die Ebene des leichtesten Durchgangs der Molekularströme senkrecht auf der Magnetaxe, also äquatorial stände.

Die frühere Ansicht Plücker's, dafs die optische Axe, oder Mittellinie, einerlei ob eines negativen oder eines positiven Krystalls, jedesmal abgestofsen würde, stand hiermit freilich im Widerspruch; allein wie einerseits Wiedemann seine Ansicht durch eigne Versuche mit Gyps, Cölestin, Schwerspath und Feldspath durchaus bestätigt fand, so kann auch Plücker, wie oben mitgetheilt wurde, zu dem ganz entsprechenden Resultate, dafs nur die optischen Axen der negativen Krystalle abgestofsen, die der positiven dagegen angezogen werden. Dieser Satz hätte somit durch Wiedemann eine ungezwungene Erklärung gefunden.

E. Becquerel*) hat die Intensität, mit welcher die Pole des Electromagneten auf gleichgeformte Stücke der verschiedensten Körper wirken, nach dem Princip der Drehwage, also durch die Torsion des Aufhängungsfadens gemessen. Er fand, dafs die Zahlen, welche diese Intensitäten für verschiedene Körper ausdrücken, bei wechselnder Kraft des Stromes unter sich proportional bleiben; ferner, dafs das umgebende Mittel von sehr bedeutendem Einflusse ist, so dafs gewöhnliches Glas

*) Compt. rend. XXVIII, 623.

z. B. in der Luft von den Magnetpolen angezogen, in Eisen- und Nickellösungen abgestofsen wird, Schwefel und weifses Wachs in der Luft abgestofsen, in Chlorcalcium und Chlormagnesiumlösungen dagegen angezogen werden.

Den magnetischen Zustand der Gase suchte E. Becquerel aus dem Unterschiede der Kraft zu bestimmen, mit welcher ein und derselbe Körper im leeren Raume und im Gase durch den Magnetpol abgelenkt wird. Für die meisten Gase ergab sich jedoch ein unmefsbarer Unterschied. Nur der Sauerstoff erwies sich kräftiger magnetisch; unter Andern auch bei den Versuchen, welche mit Kohlenstücken im leeren Raume und dann im Sauerstoffgase angestellt wurden. Da sie im letzteren Falle grofse Mengen Sauerstoff auf ihrer Oberfläche verdichtet enthielten, so wurden sie kräftig angezogen, während sie im leeren Raume abgestofsen worden waren. — Kohlensäure und Stickstofloxydul, welche von Kohle in noch höherem Mafse absorbirt werden, gaben eine geringe Abstofsung. — Becquerel berechnet aus seinen Versuchen, dafs man einen Kubikmeter Sauerstoff auf das Volum bringen müfste, welches 5,5 Decigr. Eisen einnehmen, wenn man gleiche magnetische Kräfte erhalten wollte. — Die Atmosphäre soll die nämliche magnetische Kraft enthalten, wie eine Eisenhülle von $\frac{1}{10}$ Millim. Dicke, welche die ganze Erde umgäbe.

Durch Schlüsse, welche aus der bis jetzt vorliegenden Mittheilung nicht zu ersehen sind, gelangt E. Becquerel zu folgenden Sätzen:

1) Alle Körper werden unter dem Einflufs eines Magnetpoles magnetisch, wie das weiche Eisen, nur in geringerem Grade, je nach ihrer Natur.

2) Dieser vorübergehende magnetische Zustand hängt nicht von der Masse des Körpers, sondern von der Art ab, wie der Aether in derselben vertheilt ist.

3) Jede Substanz wird durch den Magnetpol angezogen

mit dem Unterschiede der Einwirkung auf die Substanz selbst und deren Umgebung.

Man sieht, dafs E. Becquerel einen von dem magnetischen Zustand verschiedenen diamagnetischen nicht annehmen will; er gelangt jedoch hierdurch zu völlig verwerflichen Consequenzen. Da nämlich die diamagnetischen Substanzen, wie Wismuth, Schwefel, Phosphor etc. auch im leeren Raume äquatoriale Stellung suchen, so ist E. Becquerel zu der Folgerung genöthigt, dafs der Magnetpol auf den unwägbaren Aether, welcher den leeren Raum noch erfüllt, magnetisirend und anziehend wirke und zwar in höherem Grade noch, als auf jene Substanzen.

Schon die Versuche, welche Becquerel mit Kohlenstückchen angestellt, die grofse Mengen von Kohlensäure oder Stickstoffoxydul an ihrer Oberfläche verdichtet hatten, hätten ihn von der Unrichtigkeit seiner Ansicht überzeugen können. Wenn der schwingende Körper und das umgebende Mittel aus gleicher Masse bestehen, ersterer aber dichter ist, so müfste doch, nach Becquerel's Sätzen, immer eine magnetische Anziehung des schwingenden Körpers erfolgen.

Plücker *) hat das Ungereimte in Becquerel's Ansichten recht deutlich gemacht, indem er eine klare Exposition der Wirkung eines Magnetpoles auf eine Flüssigkeit, sey diese tropfbar oder gasförmig und auf den eingetauchten Magneten giebt. — Denkt man sich einen Körper in eine Flüssigkeit getaucht, in deren Nähe sich ein Magnetpol befindet, so kann man die Wirkung desselben so ausdrücken: Die Anziehung eines magnetischen Körpers, der in eine magnetische oder diamagnetische Flüssigkeit eingetaucht wird, nimmt gerade um so viel ab oder zu, als die magnetische Anziehung oder diamagnetische Abstofsung der aus der Stelle getriebenen Flüssigkeit vor dem

*) Pogg. Ann. LXXVII, 516.

Eintauchen betrug. Die Abstofsung eines in die nämliche Flüssigkeit eingetauchten diamagnetischen Körpers nimmt, umgekehrt, gerade um so viel zu oder ab, als die magnetische Anziehung oder diamagnetische Abstofsung der aus der Stelle getriebenen Flüssigkeit betrug.

Wenn hiernach der eingetauchte Körper sowohl als die Flüssigkeit beide magnetisch, oder beide diamagnetisch sind, die Flüssigkeit aber jedesmal stärker, als der eingetauchte Körper, so wird im ersten Falle der magnetische Körper abgestofsen, im zweiten Falle der diamagnetische angezogen.

Wirkt der Magnet von unten, so wird eine magnetische Flüssigkeit scheinbar schwerer, eine diamagnetische leichter; das Umgekehrte findet statt, wenn der Magnet von Oben wirkt. Man kann mit Rücksicht auf diese Fälle das Archimedische Princip, welches in seiner gewöhnlichen Fassung sich nur auf die Schwere bezieht, folgendermafsen erweitern: Wenn beliebig viele Kräfte, die nach beliebigen Punkten Anziehung und Abstofsung auf die Theilchen einer Flüssigkeit und eines in dieselbe eingetauchten Körpers ausüben, so erleidet der eingetauchte Körper eine Wirkung gleich derjenigen, welche er im leeren Raume unter Einflufs derselben Kräfte erleiden würde, weniger derjenigen, welche die Flüssigkeit ausgeübt würde, die seine Stelle einnähme.

Um eine solche Wirkung zur Anschauung zu bringen, braucht man nur eine mit Quecksilber gefüllte Glaskugel mit enger Röhre in eine Eisenchlorid- oder Eisenvitriollösung tauchen zu lassen. Der Apparat, auf welchen direct der Magnet nur äufserst schwach wirkt, steigt oder sinkt, je nachdem zwei genäherte Electromagnetpole unterhalb und oberhalb desselben angebracht werden. Die entgegengesetzte Wirkung tritt in einer diamagnetischen Flüssigkeit ein.

Befindet sich die Aräometerkugel und die Flüssigkeit zwischen den beiden Magnetpolen, so wird erstere im Falle einer

magnetischen Flüssigkeit von der Mitte nach dem näheren Pole, im Falle einer diamagnetischen Flüssigkeit, von den Polen nach der Mitte getrieben.

Dafs für gasförmige Flüssigkeiten ganz dieselben Gesetze gelten, versteht sich von selbst, aber dem leeren Raum solche Eigenschaften zuzuschreiben, ist um so widersinniger, als das Archimedische Princip, in obiger Fassung, zur Erklärung aller beobachteten Erscheinungen hinreicht, wenn man nicht, wie Becquerel, dahin strebt, durch Wegläugnen des Diamagnetismus eine neue Ansicht aufzubringen.

Plücker theilt noch eine Versuchsreihe mit, welche eines Theils die Wirkung des umgebenden Mittels, ganz entsprechend dem oben mitgetheilten Gesetze, andern Theils die verschiedene Abnahme des Magnetismus und Diamagnetismus mit der Abnahme der Stärke des Electromagneten, erkennen läfst.

Es wurde ein Lampenglas durch ein angekittetes Glimmerblättchen an einem Ende verschlossen und mit diesem Ende auf die abgerundeten Polenden aufgesetzt. Eine Wismuthkugel von 10 bis 12^{mm} Durchmesser wurde nach Erregung des Magnetismus an der Wage so aufgehängt und in's Gleichgewicht gebracht, dafs sie im Innern des Glases das Glimmerblättchen gerade oberhalb der Pole eben berührte. Nach Unterbrechung des Stromes, welchen 8 Grove'schen Elemente gaben, nahm die Kugel an Gewicht zu, und es wurde das Gewicht bestimmt, welches hinzukommen mufste, um nur die Kugel eben vom Glimmerblättchen zu lösen. Bei der nämlichen Stromstärke wurde dann die diamagnetische Abstofsung in Wasser und endlich in einer nicht ganz concentrirten Eisenchloridlösung bestimmt, und endlich wurden diese Messungen bei einem durch vier Tröge erregten Strome wiederholt. Folgendes waren die Resultate, in welcher die Abstofsung der Wismuthkugel in Milligrammen ausgedrückt ist :

	8 Tröge	4 Tröge
in Luft	785	—
in Wasser	745	490
in Eisenchloridlösung	885	1050.

Wärmeentwickelung bei dem chemischen Processe.

Favre und Silbermann *) haben folgende Resultate ihrer Untersuchungen über Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen bekannt gemacht. — Bei Mischung von 1 Grm. Schwefelsäurehydrat ($SO_4 + H$) mit Wasser werden entwickelt :

mit dem	ersten	$\frac{1}{8}$	Aeq.	9,4	Einheiten		
„ „	zweiten	$\frac{1}{8}$	„	8,8	„		
„ „	ersten	$\frac{1}{4}$	„	18,8	„		
„ „	zweiten	$\frac{1}{4}$	„	17,2	„		
„ „	ersten	$\frac{1}{2}$	„	36,7	„		
„ „	zweiten	$\frac{1}{2}$	„	28,3	„		
mit 1 Aeq.	64,7	Einh.		mit 7 Aeq.	Wasser	141,8	Einh.
„ 2 „	94,6	„		„ 8 „	„	145,1	„
„ 3 „	111,9	„		„ 9 „	„	148,5	„
„ 4 „	122,2	„		„ 10 „	„	148,4	„
„ 5 „	130,7	„		„ 20 „	„	148,7	„
„ 6 „	136,2	„					

Mischung von $SO_4 + HO$:

mit d. ersten	$\frac{1}{4}$	Aeq.	Wass.	9,2
„ „ zweiten	$\frac{1}{4}$	„	„	7,8
„ „ ersten	$\frac{1}{2}$	„	„	17,3
„ „ zweiten	$\frac{1}{2}$	„	„	12,3

Mischung von $SO_4 + 2\,HO$:

mit d. ersten	$\frac{1}{4}$	Aeq.	Wass.	9,5	Einh.
„ „ zweiten	$\frac{1}{4}$	„	„	7,6	„

---

*) Compt. rend. XXIV, 1061.

Bei der Verbindung von Basen mit ihrem Aeq. Säure in grofser Verdünnung und grofsem Ueberschusse :

1 Grm. Kalkhydrat, gesättigt mit :		1 Grm. Baryt, gelöst u. gesättigt mit :	
Schwefelsäure	669,2 Einh.	Essigsäure	158,5 Einh.
Salzsäure	603,2 „	1 Grm. kryst. Baryt, in 4,460 Einh. Wasser gelöst und gesättigt mit :	
Salpetersäure	607,0 „	Essigsäure	80,7 Einh.
Essigsäure	518,2 „	1 Grm. Strontian, gelöst u. gesättigt mit :	
1 Grm. Kali, mit Wasser verdünnt und gesättigt mit :		Salzsäure	184,7 Einh.
Schwefelsäure	311,8 Einh.	1 Grm. Natron, verdünnt u. gesättigt mit :	
Salpetersäure	312,5 „	Schwefelsäure	464,3 Einh.
Salzsäure	314,4 „	Salpetersäure	470,8 „
Metaphosphors.	325,4 „	Salzsäure	465,3 „
Phosphorsäure	323,9 „	Metaphosphorsäure	474,4 „
Essigsäure	283,5 „	Phosphorsäure	480,1 „
Citronensäure	268,3 „	Ameisensäure	407,7 „
1 Grm. Ammoniak, verdünnt und gesättigt mit :		Essigsäure	418,0 „
Schwefelsäure	529,7 Einh.	Valeriansäure	414,1 „
1 Grm. Baryt, gelöst u. gesättigt mit :		Citronensäure	403,7 „
Salzsäure	181,7 Einh.		

Wurde Eisenoxydul mit 1 Grm. Ammoniak gefällt, so wurden 71,7 Einheiten entwickelt; auf 1 Grm. Eisenoxydul kommen demnach 323,4 Einh.

Die folgenden Zahlen geben die Wärme an, welche bei Bildung saurer Salze entweder in verdünnten oder in concentrirten Lösungen entwickelt wurde. Die Zahlen beziehen sich auf 1 Grm. Basis.

Kali mit Oxalsäure :			Kali mit Weinsteinsäure :		
1 Aeq. Säure	287,5		1 Aeq. Säure	264	
2 „ „	285,1	viel Wärme	2 „ „	455,2	viel W.
2 „ „	345,6	wenig W.	2 „ „	480,6	wenig W.
2 „ „	354,6		8 „ „	482,0	
4 „ „	579,8				
4 „ „	617,0				
4 „ „	640,0				

Natron mit Oxalsäure :			mit Weinsteinsäure :		
1 Aeq. Säure	428,2		1 Aeq. Säure	392,4	
2 „ „	619,4	viel Wärme	2 „ „	387,1	viel W.
4 „ „	688,0	v. W.	2 „ „	586,9	wenig W.
4 „ „	650,1	gesätt.	4 „ „	392,1	v. W.
4 „ „	707,4	gesätt.	4 „ „	596,1	w. W.
			8 „ „	413,7	v. W.
			8 „ „	590,0	w. W.

Mit 1 Grm. Ammoniak gefällt :	1 Grm. des Oxyds :
Thonerde 134,2	605,2
Eisenoxyd 295,8	234,3
Uranoxyd 518,5	2,1.

Die Aequivalente der Basen entwickeln demnach folgende Wärmemengen bei ihrer Verbindung mit Säuren :

Kalk	607 Einh.	Strontian	343 Einh.
Natron	520 „	Eisenoxydul	404 „
Kali	539 „	Eisenoxyd	661 „
Ammoniak	492 „	Thonerde	1113 „
Baryt	492 „	Uranoxyd	11 „

Bei Auflösung von 1 Grm. der folgenden Krystalle absorbirt :

Salpeters.	Ammoniak	63,3	Schwefels.	Kali	33,3
„	Natron	43,6	„	Natron	47,1
„	Kali	66,9	„	Thonerde	+ 12,7
„	Strontian	39,3	„	Ammoniak	10,4
„	Kalk	25,7	„	Uranoxyd	+ 10,2
Chlor -	Natrium	8,5	„	Kali (saures)	24,3
	Kalium	47,6	„	Eisenoxydul	11,6
	Barium	16,1	„	„ - Kali	20,6
	Strontium	23,8	„	Baryt	52,2
	Ammonium	66,2	„	Strontian	58,4
	Calcium	14,6	„	Kalk	23,1

Schwefels. Kalk in schwefels. Ammoniak gelöst	0,0	Oxals. (saures S.)	59,5
Kalialaun	22,4	Kohlens. Kali	+ 2,5
Ammoniakalaun	18,2	» (saures S.)	49,1
Essigs. Natron	26,9	» Natron	49,8
» Kali	+ 11,6	Weinsteinsäure	18,8
» saures S.	18,5	Weinsaures Kali	16,5
» Kalk	+ 21,9	» Natron	24,2
» Baryt	3,3	» Kali-Natron	39,3
Oxalsäure	58,7	Phosphors. Natron	49,4
Oxalsaures Kali	36,9	Pyrophosphors. Natron	21,1.

Die mit + bezeichneten Zahlen bedeuten eine Wärmeentwickelung anstatt der, gewöhnlich bei der Auflösung fester Körper eintretenden Absorption. Mischungen von neutralen Salzen erfolgen ohne Wärmeeffekt, wie z. B. die von schwefelsaurem Eisen mit schwefelsaurem Kali, oder mit schwefels. Ammoniak, schwefels. Thonerde mit schwefels. Natron, oder Kali oder Ammoniak, weinsaures Kali mit weinsaurem Natron.

Bezüglich der Wärmeentwickelung, welche bei Vertretung eines Metalls durch das andere eintritt, sind Favre und Silbermann *) zu folgenden Resultaten gelangt:

Grm.	zusammen mit	giebt	entwickelte Wärmeeinh.
Zn	SO_4 H	SO_4 Zn + H	520
Zn	NO_6 Ag	NO_6 Zn + Ag	1187
Zn	SO_4 Cu	SO_4 Zn + Cu	693
Zn	C_4 H_3 O_4 Pb	C_4 H_3 O_4 Zn + Pb	520
Cu	NO_6 Ag	NO_6 Cu + Ag	501
Fe	SO_4 Cu	SO_4 Fe + Cu	647.

Um aus diesen Resultaten die Verbrennungswärme der Metalle herzuleiten, mufs die Wärme, welche bei dem Ueber-

*) Compt. rend. XXVI, 595.

gange des ersetzten Metalls in Oxyd, sowie des Oxyds in Hydrat und bei der Verbindung mit der wasserfreien Säure frei wird zugefügt, die Wärme dagegen, welche das ersetzende Metall beim Uebergang seines Oxyds in Hydrat, und bei der Verbindung mit der wasserfreien Säure entwickelt, abgezogen werden.

1 Grm. gefällten Oxyds entwickelt bei seiner Verbindung mit verdünnter Säure die folgende Zahl von Wärmeeinheiten.

HO	mit beliebiger Säure	0	CuO	mit Schwefelsäure	185
ZnO	„ Schwefelsäure	241	„	„ Salpetersäure	148
„	„ Salpetersäure	206	PbO	„ Essigsäure	61
„	„ Salzsäure	204	AgO	„ Salpetersäure	51
„	„ Essigsäure	179	ZnO	„ concentr. Salzsäure	245
FeO	„ Schwefelsäure	291 (wasserfrei).			

Hiernach berechnet sich die Verbrennungswärme der Metalle:

	1 Grm.	1 Aeq.		1 Grm.	1 Aeq.
Wasserstoff	34462	34462	Kupfer	655	21280
Eisen	1332	35964	Blei	255	26520
Zink	1277	41503	Silber	49	5292.

Favre und Silbermann *) haben die Wärmemengen zu bestimmen gesucht, welche bei der Verbindung einiger Metalle und Metalloïde mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod und Schwefel frei werden. In den wenigsten Fällen fand diese Bestimmung auf directem Wege statt; bei der indirecten Herleitung wurde als Grundsatz angenommen, dafs die Wärme, welche bei der Trennung zweier Elemente gebunden wird, der bei der Verbindung dieser Elemente frei werdenden Wärme genau gleichkommt.

Bei der Messung der Verbindungswärme von *Wasserstoff und Chlor* wurde das Product der Verbindung als Chlorsilber gewogen, nachdem die Salzsäure bei ihrem Austritt aus dem

*) Compt. rend. XXVIII, 627.

Kalorimeter durch eine grofse Wasserfläche absorbirt worden war. Im Mittel aus drei Versuchen, bei welchen etwa 4 Grm. Chlorsilber gewogen worden waren, ergab sich die Verbindungswärme von 1 Grm. Wasserstoffgas mit Chlor = 23783 Einheiten.

Die directe Bestimmung der Verbindungswärme der Metalle mit *Chlor* gelang nur bei dem Kupfer und hier glauben Favre und Silbermann nicht eine der seither bekannten Chlorkupferverbindungen, sondern $Cu_3 Cl_2$ oder $Cu_2 Cl + Cu Cl$ erhalten zu haben. Auf indirectem Wege kann die Verbindungswärme aus folgenden Elementen gefunden werden: 1) der Wärme, welche bei der Auflösung des Metalls in verdünnter Salzsäure entbunden wird, 2) der Wärme, welche bei der Auflösung von Salzsäure in Wasser frei wird, 3) der Wärme, welche bei der Zerlegung der Salzsäure in Wasserstoff und Chlor gebunden wird. — Die nämliche Gröfse läfst sich aber auch noch aus den folgenden Elementen ableiten: 1) der Wärme, welche bei der Verbindung des wasserfreien Oxyds mit verdünnter Salzsäure und 2) bei der Bildung von Wasser frei wird, und 3) der Wärme, welche bei der Zersetzung des Oxyds und 4) bei der Zerlegung der Salzsäure gebunden wird. — Die zweite Methode kann die erste controliren, sie ist aber allein anwendbar, wenn ein Metall von Salzsäure nicht angegriffen wird. Uebrigens bleibt jedenfalls das erhaltene Product in Lösung; will man die Resultate für den Fall des wasserfreien Productes haben, so mufs man die Wärme zufügen, welche bei der Auflösung in Wasser gebunden wird.

Die Resultate für die *Brom-* und *Jod*verbindungen können entweder eben so erhalten werden, wie die für die Chlormetalle, oder indem man zu den letzteren die Wärmemengen abzieht, welche bei der Substitution von Chlor für Brom und Jod entwickelt werden. — Die auf beiden Wegen erhaltenen Resultate controliren sich gegenseitig.

Die Wärme, welche bei der Verbindung der Metalle mit *Schwefel* frei wird, kann nach ganz ähnlichem Verfahren gefunden werden, wenn man die Verbindungswärme von Schwefel und Wasserstoff kennt. Die letztere wurde aus der bei dem umgekehrten Vorgange gebundenen Wärme bestimmt, indem man bei Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases aufgelöste schweflige Säure zu Hülfe nahm: $SO_2 + aq + 2\,SH = 2\,HO + 3\,S + aq$. Die Schwefelalkalien wurden durch Behandlung der überschüssig gelösten Oxyde mit Schwefelwasserstoff, die unlöslichen Schwefelmetalle durch gegenseitige Zersetzung der Metallsalze mit Schwefelalkalien gewonnen. Die Verbindungswärme der Metalle mit *Sauerstoff* wurde auf drei verschiedenen Wegen bestimmt: 1) durch Einwirkung von Wasser auf die Alkalimetalle, wo man eine aus drei Effekten, nämlich aus der Verbrennung der Metalle, der Verbindung der Oxyde mit Wasser und der Zersetzung des Wassers, hervorgehende Wärmewirkung beobachtet, 2) durch Lösung eines Metalls in verdünnter Salzsäure; 3) durch Präcipitation eines Metalls durch das andere.

Die Resultate unter Voraussetzung eines wasserfreien Productes sind:

	Verbindungswärme mit:				
Metalle	O	A	Br	J	S
Kalium	„	101527	90319	77414	45672
Natrium	„	95485	„	„	„
Zink	42450	50296	„	„	20663
Eisen	37609	49036	„	„	16788
Wasserstoff	34462	23783	9322	— 3606	2748
Blei	27722	45542	32504	22932	9164
Kupfer	22569	30208	„	„	9542
Silber	7505	35159	26667	18977	6443.

Favre und Silbermann sind der Ansicht, dafs man, um diese Resultate vergleichbar zu machen, sie für den Fall der

verdünnten Auflösung reduciren müsse, weil im starren Zustand die Einflüsse verschiedener Aggregation der Moleküle sich geltend machten. Berechnet man die Wärmeeffekte für den gelösten Zustand und für 1 Aeq. der Metalle, so zeigen sich zwischen den Chlor-, Jod- und Bromverbindungen etc. der verschiedenen Metalle constante Unterschiede, von F. und S. Modulus der Wärmeäquivalente genannt.

1 Aequiv. der Metalle	O	A	Br	J	S	Unterschied zwischen dem Wärmeäquiv. des Metalls und des Kaliums.
Kalium	76239	97558	85814	72625	51003	„
Natrium	73509	94986	83300	69800	48343	— 2700
Zink	„	56566	44778	31378	„	—41200
Eisen	„	52735	40947	27547	„	—45000
Wasserstoff	34462	40192	28404	15004	„	—57400
Blei	„	42188	30400	1700	„	—55400
Kupfer	„	35183	23395	9995	„	—62500
Silber	„	19151	7363	— 6037	„	—78500
Modulus der Substitution eines Metalloïds für Sauerstoff	„	+ 21400	+ 9600	— 3600	— 2500	„

Das Chlor-, Brom- und Jodsilber sind zwar nicht löslich; man hat die oben gegebenen Zahlen aus dem salpeters. Silber berechnen können, da Salpetersäure, Salzsäure etc. bei ihrer Verbindung mit der nämlichen Basis zu einer *löslichen* Verbindung *gleiche* Wärmemengen entwickeln. Man sieht aus der Tafel, dafs die Wärmemengen, welche Wasserstoff und die Metalle entwickeln, sich ungefähr wie die in der Chemie angenommenen Verwandtschaften verhalten.

F. und S. haben weiter aus der Reaction des Chlors auf Ammoniak gefunden, dafs bei der Vereinigung von Wasserstoff und Stickstoff zu einem Aequivalent Ammoniak 22724 Wärmeeinheiten entwickelt werden.

In einer folgenden Arbeit *) haben F. und S. die Wärme-

*) Compt. rend. XXIX, 449.

mengen gemessen, welche bei der Absorption von Gasen durch Kohle frei werden.

			1 Grm. Kohle absorbirte
1 Grm. salzs. Gas	entwickelte	232,5 Wärmeeinh.	69,2 CC.
1 „ schwefligs. „	„	139,9 „	83,2 „
1 „ kohlens. „	„	129,6 „	45,2 „

Diese Wärmemengen sind gröfser als die bezüglichen latenten Verdampfungswärmen, welche z. B. für das schwefligsaure Gas 94,56 Wärmeeinh. ist.

F. und S. fanden ferner die latente Verdampfungswärme des Jods 23,95

Summe der spec. Wärme von 107 bis 180° . . 7,90

Die latente Schmelzwärme 11,71

Summe der spec. Wärme von 107 bis 20° . . 4,71

Summe aller Wärme vom dampfförmigen Jod von 180 bis zum starren Jod von 20° . . . . 48,27.

Spec. Wärme des flüssigen Jods 0,10822

„ „ „ festen Jods 0,05411 (Regn.)

Wie beim Wasser, so ist auch hier die spec. Wärme des starren Körpers halb so grofs, als die des flüssigen.

In einem der Brit. Assoc. erstatteten Bericht über die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen bemerkt Andrews *), dafs jede Aenderung des molekularen Zustandes der Materie mit einer Entwickelung oder Bindung von Wärme begleitet sey und dafs die Menge der entbundenen oder gebundenen Wärme in einem bestimmten Verhältnifs zu dem Betrage der mechanischen oder chemischen Thätigkeit stehe. — Im Einzelnen stellt er die folgenden Sätze auf: Eine Lösung von Salz in Wasser ist immer mit Wärmebindung begleitet. Wenn gleiche Gewichte des nämlichen Salzes nacheinander in der nämlichen Flüssigkeit gelöst werden, so nimmt die Menge

*) Chem. Gaz. 1849, 407. — Inst. 1849, 382.

der gebundenen Wärme bei jedem neuen Zusatz von Salz ab. — Löst man ein Salz in einer Flüssigkeit, welche bereits andere Salze gelöst enthält, so wird weniger Wärme gebunden, als wenn man das Salz in reinem Wasser löst. Bei der Lösung von Salzen in verdünnten Mineralsäuren wird im Allgemeinen mehr Wärme gebunden, als bei der Lösung in Wasser. — Die Menge der bei der Verbindung von Säuren mit Basen frei werdenden Wärme wird durch die Basis, nicht durch die Säure bestimmt. Ein Aequivalent einer Basis entwickelt bei seiner Verbindung mit verschiedenen Säuren immer nahe dieselbe Menge Wärme. — Wenn ein neutrales Salz in ein saures verwandelt wird durch Verbindung mit einem oder mehreren Aequivalenten Säure, so wird keine Wärme frei *), ebensowenig bei der Vereinigung zweier neutralen Salze zu einem Doppelsalze. — Wenn dagegen ein neutrales Salz in ein basisches verwandelt wird, wird Wärme frei. — Bildet sich bei der Mischung zweier neutralen Salze ein Niederschlag, so wird jedesmal eine, wenn auch geringe, doch ganz bestimmte Wärmemenge frei. — Derselbe Bericht gab Resultate bezüglich der Verbindung der Metalle mit Säuren, mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod. Als ein Beispiel, dafs Körper in verschiedenen allotropischen Zuständen bei Eingehung der nämlichen chemischen Verbindung ungleiche Wärmemengen entbinden, gab Andrews die Verbrennungswärme der Holzkohle = 8080, des Graphits = 7778, des Diamants = 7824.

*) Hiermit stimmen keineswegs die von Favre und Silbermann gefundenen Resultate s. o. S. 203 und 204.

B. Chemie.

a. Allgemeine chemische Verhältnisse.

Aequivalente der einfachen Körper.

Zinn. Mulder*) hat gelegentlich der chemischen Untersuchung des Bankazinns, welche er im Auftrage der niederländischen Regierung ausführte, einige Versuche angestellt, welche zeigen, dafs das Aequivalent des Zinns etwas niedriger ist, als man bis jetzt annahm. Es wurden verschiedene Proben Bankazinn mit Salpetersäure oxydirt, mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Zinnoxyd ausgewaschen und gewogen.

1)	8,597	Grm.	Zinn	gaben	10,9335	Grm.	Zinnoxyd.
2)	8,841	»	»	»	11,263	»	»
3)	9,975	»	»	»	12,713	»	»
4)	11,181	»	»	»	14,272	»	»
5)	9,082	»	»	»	11,550	»	»
6)	12,009	»	»	»	15,275	»	»
7)	12,706	»	»	»	16,162	»	»
8)	13,443	»	»	»	17,086	»	»
9)	9,609	»	»	»	12,208	»	»
10)	8,764	»	»	»	11,152	»	»
11)	10,080	»	»	»	12,816	»	»
12)	9,196	»	»	»	11,692	»	»
13)	10,174	»	»	»	12,927	»	»
14)	12,185	»	»	»	15,479	»	»
15)	9,304	»	»	»	11,830	»	»
16)	9,253	»	»	»	11,759	»	»
17)	8,090	»	»	»	10,291	»	»
18)	10,518	»	»	»	13,379	»	»
19)	10,349	»	»	»	13,166	»	»
20)	8,521	»	»	»	10,830	»	»
	201,877				256,7735.		

*) Journ. f. pract. Chem. XLVIII, 32.

Die von den verschiedenen Proben vereinigten Flüssigkeiten schieden beim Abdampfen noch 0,210 Grm. Zinnoxyd aus. Durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff wurde aus der Lösung ferner noch erhalten: 0,0061 Grm. Zinnoxyd, 0,0376 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, 0,0126 Grm. Kupferoxyd, sowie 0,0570 Grm. Eisenoxyd. Die Zusammensetzung des Bankazinns ist hiernach, wenn man das Zinn aus dem Verluste berechnet:

Eisen	0,019
Blei	0,014
Kupfer	0,006
Zinn	99,961
	100,000.

Hiernach enthalten die 201,877 Grm. Bankazinn 201,799 Grm. reines Zinn; das erhaltene Zinnoxyd betrug aber 256,7735 + 0,0061 + 0,210 Grm. = 256,9896 Grm. Das hieraus berechnete Aequivalent des Zinns ist 731,23.

Mulder stellte ferner noch Versuche mit reinem, durch Reduction des Zinnoxyds mittelst Rufs und einem Flufsmittel dargestelltem Zinn an, welches mit Salpetersäure oxydirt, das Oxyd getrocknet und gewogen wurde.

I. 2,752 Grm. Zinn gaben 3,5104 Grm. Zinnoxyd oder 127,56 pC. $Sn\ O_2$.

II. 2,282 Grm. Zinn gaben 2,911 Grm. Zinnoxyd oder 127,56 pC. $Sn\ O_2$.

III. 1,97525 Grm. Zinn gaben 2,517 Grm. Zinnoxyd oder 127,43 pC. $Sn\ O_2$.

Die Versuche I. und II. ergeben das Aequivalent des Zinns gleich 725,7, oder nahezu 725; mithin wenn H = 1 zu 58.

Titan. Ueber das Aequivalent des Titans besitzen wir sehr verschiedene Angaben, welche zwischen 295,8 (Mosander) und 353,5 (Dumas) schwanken. Demoly *) hat einige

*) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 325.

Versuche zur Bestimmung des Aequivalents des Titans mitgetheilt: er ermittelte, wie früher H. Rose und Pierre, die aus einem bestimmten Gewicht von Titanchlorid erhaltene Menge von Chlorsilber. Zur Darstellung des Titanchlorids verwendete er Rutil, welcher neben Eisen, Mangan und 1,8 pC. Kieselerde 96,4 pC. Titansäure enthielt. Derselbe wurde, fein gepulvert, mit seinem gleichen Gewicht von Kohle vermengt und mit trocknem Chlorgas in der Glühhitze behandelt. Von Eisenchlorid und Chlorkiesel wurde das Titanchlorid durch wiederholte Destillation über Quecksilber und Kalium, sowie endlich durch Sättigen mit Ammoniak und Glühen des Rückstandes in einem Strom von Ammoniakgas befreit. Der kupferglänzende Rückstand (welcher, wie Wöhler fand, aufser Titan Stickstoff enthält), wurde durch trocknes Chlorgas wieder in Titanchlorid verwandelt. Um dieses Titanchlorid (welches nach zwei Bestimmungen 92,4 pC. Chlor enthielt) von jeder Spur von Wasser frei zu erhalten, wurde es von einer Retorte durch ein System zusammenhängender, eingeschliffener Kugeln destillirt, welche zum Theil Quecksilber, zum Theil Kaliumamalgam oder reines Kalium *) enthalten.

Das so erhaltene Titanchlorid war vollkommen klar und farblos; es siedete bei 135°. Es wurde in eine Glaskugel eingeschlossen, diese in Wasser gebracht und darin zerbrochen. Aus der milchigen Flüssigkeit wurde die Titansäure mit Ammoniak gefällt, der Ueberschufs von Ammoniak bei gelinder Wärme verdunstet und die filtrirte Flüssigkeit nach dem Ansäuren mit Salpetersäure durch Silberlösung gefällt.

I. 1,470 Grm. Titanchlorid gaben 4,241 Grm. Chlorsilber und 0,565 Titansäure.

*) Um das Kalium frei von anhängendem Steinöl zu erhalten, bringt man es nach dem Abtrocknen mittelst Fliefspapier in reinen Aether und nimmt es wieder heraus, wenn die Oberfläche sehr glänzend geworden ist. Man trocknet es endlich mit Fliefspapier.

II. 2,330 Grm. Titanchlorid gaben 6,752 Grm. Chlorsilber und 0,801 Titansäure.

III. 2,880 Grm. Titanchlorid gaben 8,330 Grm. Chlorsilber und 1,088 Titansäure.

100 Theile Titanchlorid gaben hiernach :

I. 288, II. 290, III. 289 Chlorsilber.

Demoly leitet hieraus folgende Zusammensetzung des Titanchlorids ab :

Chlor	72,02
Titan	27,98
	100,00.

Er giebt nicht an, welche Aequivalente für Chlor und Silber hierbei angenommen wurden; berechnet man obige Versuche nach Ag = 1350 und Cl = 443,3, so giebt das Mittel der Analysen für die Zusammensetzung des Titanchlorids :

Chlor	71,43
Titan	28,57
	100,00.

Demoly berechnet ferner das Aequivalent des Titans nach obiger Zusammensetzung zu 350. Auch hier erhält man, wenn Cl = 443,3, für das Aeq. des Titans 344,5. Enthält indessen das Titanchlorid 71,43 pC. Chlor, so ist das Aequivalent des Titans 354,6 (oder wenn H = 1 wird Ti = 28,4). Dieses Resultat weicht so bedeutend von demjenigen ab, welches H. Rose (303,7) und Pierre (314,7) nach ähnlichem Verfahren erhielten, dafs zur Feststellung dieses Aequivalentes neue Versuche erforderlich sind.

Quecksilber. Svanberg *) hat nach einem, dem von Millon angewandten sehr ähnlichen Verfahren, das Aequivalent des Quecksilbers zu bestimmen gesucht. Er zersetzte nämlich das Quecksilberchlorid und bestimmte die daraus er-

*) Journ. für pract. Chem. XLV, 468.

haltene Menge von Quecksilber. Das Quecksilberchlorid wurde, mit Kalk vermengt, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, und die Dämpfe über ein glühendes Gemische von Kohle und Kalk geleitet. Svanberg fand das Aequivalent des Quecksilbers in drei Versuchen: 1247,33; 1248,21; 1249,27; da diese Zahlen nur wenig von denjenigen abweichen, welche Erdmann und Marchand in einer grofsen Anzahl von Versuchen fanden, so nimmt Svanberg das von diesen Chemikern gefundene Aequivalent 1250 oder 100 (H = 1) an.

Magnesium. Th. Scheerer*) hat vor einiger Zeit durch Bestimmung des Schwefelsäuregehalts in schwefelsaurer Magnesia das Aequivalent des Magnesiums gleich 251,14 gefunden. Svanberg und Nordenfeldt**) versuchten diese Zahl durch andere Methoden zu controliren. Sie stellten reine oxalsaure Magnesia dar und bestimmten die Menge von Magnesia, welche beim Glühen derselben zurückblieb; endlich wurde noch dieser Rückstand in schwefelsaures Salz verwandelt und dessen Menge gleichfalls gewogen.

Aus dem oxalsauren Salz berechnet sich das Aequivalent des Magnesiums gleich 254,422; das Mittel der Versuche, durch Verwandlung der Magnesia in schwefelsaures Salz giebt 254,613; alle Versuche zusammengenommen geben für das Aequivalent des Magnesiums die Zahl 254,5 (O = 100) oder 20,2 (H = 1).

Kohlensäuregehalt der Atmosphäre in den Alpen.

Hermann und Adolph Schlaginweit***) haben den Kohlensäuregehalt der Luft in verschiedener Höhe über der

*) Diese Annal. LXIV, 220.

**) Journ. f. pract. Chem. XLV, 473.

***) Pogg. Annal. Bd. 76, S. 442.

Meeresfläche zu bestimmen gesucht. Bekanntlich hatte Th. Saussure aus seinen Versuchen den Schlufs gezogen, dafs der Kohlensäuregehalt der Luft mit der absoluten Höhe zunimmt. Die neuen Versuche von H. und A. Schlaginweit wurden in den östlichen Alpen angestellt; eine Flasche von bekanntem Volum wurde mit Wasser gefüllt und lief durch einen Heber aus; die das Wasser ersetzende Luft strich durch ein Chlorcalciumrohr, hierauf durch drei Kaliröhren, endlich wieder durch eine Chlorcalciumröhre. Die Zunahme der Kaliröhren gab die Menge der Kohlensäure in der benutzten Luft an. Die Kaliröhren wurden in München vor dem Versuch den 3., 4. und 5. August gewogen und nach demselben wieder den 28., 29. und 30. October. Sie waren an den Enden mit Papierpfropfen verschlossen; drei nicht zum Versuche benutzte Röhrchen hatten auch etwas zugenommen, aber so wenig (wieviel?), dafs die Verhältnisse in der ersten Decimale nicht geändert werden sollen. A. und H. Schlaginweit gaben an, folgende Resultate erhalten zu haben :

Nummer	Ort	Kohlensäure in 10000 Luft : Volumtheile	Kohlensäure in 10000 Luft : Gewichtsth.	Verhältnifs	Luftmenge des Versuchs	Höhe über Meeresfläche Meter
1	Lienz	4,2	6,4	1	4997 CC.	751,8
2	Johannish.	4,8	7,3	1,15	4997 „	2461,3
3	Rachern	5,8	8,7	1,36	5905 „	3365,8
4	Johannish.	4,7	7,2	1,13	4997 „	2461,3
5	Pasterze	3,2	4,9	0,76	4997 „	2461,3
6	Heiligenblut	4,1	6,1	0,98	3331 „	1307,7

H. und A. Schlaginweit ziehen mehrere Schlüsse aus diesen Versuchen über die Kohlensäuremenge in verschiedenen Höhen, welche wir übergehen, da, wie leicht einzusehen, die beobachteten Unterschiede ebensowohl von anderen Umständen abhängen können, als von einem verschiedenen Kohlensäuregehalt der Atmosphäre. Berechnet man nämlich die Zunahmen der Kaliröhren, welche sich nicht angegeben finden, so sieht

man, dafs dieselben 3 bis höchstens 6 Milligramme betrugen; die Gewichtsunterschiede nähern sich sehr der Differenz, welche man beim Wägen eines derartigen Glasapparates zu verschiedenen Zeiten beobachtet; um vergleichbare Resultate zu erhalten, hätte eine weit gröfsere Luftmenge untersucht werden müssen.

Ammoniakgehalt der atmosphärischen Luft.

Wir besitzen zwei Bestimmungen des Ammoniakgehalts der Atmosphäre. Die eine rührt von Kemp her, welcher eine gemessene Luftmenge mittelst eines Aspirators durch eine Quecksilberchloridlösung leitete, den hierbei entstehenden Niederschlag wog und als $HgCl, 2HgO + HgNH_2$ berechnete. Kemp nimmt nach dem Mittel von zwei Versuchen an, dafs 1000000 Gewichtstheile Luft 3,68 Thle. Ammoniak oder 10,37 kohlensaures Ammoniumoxyd enthalten. Eine andere Bestimmung wurde von Gräger *) ausgeführt, wobei das Ammoniak in der Form von Platinsalmiak gesammelt und gewogen wurde. Ein Versuch ergab hierbei in 1000000 Gewichtstheilen Luft 0,323 Gewichtstheile Ammoniak oder 0,939 kohlensaures Ammoniumoxyd.

Fresenius **) hat nun von Neuem in dieser Hinsicht einige Versuche angestellt. Mittelst zwei Aspiratoren von je 10000 CC. Inhalt, liefs er abwechselnd während des Tages und während der Nacht Luft durch zwei mit verdünnter Salzsäure gefüllte Kölbchen streichen. Der Versuch dauerte während des Augusts und Septembers 40 Tage lang; an 10 Tagen und in 8 Nächten regnete es. Bei Tage waren durch den Apparat 345250 CC. und bei Nacht 344250 CC. Luft gegangen.

Die verdünnte Salzsäure aus den Kölbchen wurde in Porcellanschalen, mit der gehörigen Vorsicht, unter Zusatz von

*) Diese Annalen Bd. 56, S. 209.

**) Journ. f. pract. Chem. Bd. XLVI, S. 100.

Platinchlorid zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aetherweingeist behandelt. Gleichzeitig wurde die nämliche Quantität der zu dem Versuch verwendeten Salzsäure mit einer gleichen Menge Platinchlorid abgedampft und der Rückstand ebenso mit Aetherweingeist behandelt. Der auf diese Weise erhaltene Platinsalmiak wurde endlich in dem Filter geglüht und das rückständige Platin gewogen, wovon die Filterasche abgerechnet wurde. Die Versuche ergaben folgende Zahlen :

Von der Tagluft wurde erhalten . . . 0,00206 Grm. Platin.
» » Nachtluft . . . . . 0,00223 » »
Salzsäure und Platinchlorid für sich gaben 0,00182 » »

Daher betrug die Menge des Platins, welche mit dem aus der Luft aufgenommenen Ammoniak verbunden war :

Bei Tagluft 0,00024 Grm., entsprechend 0,000041 Grm. Ammoniak.
» Nachtl. 0,00041 » » 0,000071 » »

Fresenius berechnet aus seinen Bestimmungen, dafs in 1000000 Gewthln. Tagluft 0,098 Gewthle. Ammoniak in der Nachtluft 0,169 Gewthle., im Mittel 0,133 Gewthle. Ammoniak vorhanden sind.

Diese Versuche ergaben daher einen weit geringeren Ammoniakgehalt der Luft, als die früheren Bestimmungen. Es ist nun zwar gewifs, dafs der Gehalt der Luft an Ammoniak von sehr verschiedenen Umständen abhängig ist und daher sehr wechselnd seyn wird. Vermuthlich fallen aber die Bestimmungen nach vorstehendem Verfahren viel zu gering aus, weil der beim Durchleiten der Luft durch Salzsäure entstehende Salmiak feinzertheilt in der grofsen Luftmenge suspendirt bleibt, sowie es bekanntlich nur schwierig gelingt, Salmiaknebel durch Schütteln mit Wasser in einem Gefäfs zum Verschwinden zu bringen.

Wie dem aber auch sey, die in obigen Versuchen erhaltenen Mengen von Platin ($\frac{2}{10}$ und $\frac{4}{10}$ Milligramme) sind jedenfalls zu gering, um einigermafsen zuverlässige Zahlen zu geben.

Zusammensetzung der durch die Respiration in geschlossenen Räumen veränderten Luft.

Lassaigne *) hat die Luft eines Raumes von 280 CM. Inhalt, in welchem 55 Menschen während einer Vorlesung von 1½ Stunden geathmet hatten, analysirt. Er fand folgende Zusammensetzung:

	Luft an der Decke	Luft am Boden
Sauerstoff	19,80	20,10 Volumtheile
Stickstoff	79,58	79,35
Kohlensäure	0,62	0,55
	100,00	100,00.

Das Zimmer war hierbei möglichst verschlossen gehalten worden. In ähnlicher Weise bestimmte Lassaigne die Zusammensetzung der Luft eines Pferdestalls, in welchem während 45 Minuten Thür und Fenster auf das sorgfältigste verschlossen gehalten wurde. Der Rauminhalt desselben betrug 78,5 CM.; es befanden sich in ihm zwei Pferde von mittlerer Gröfse.

	Luft an der Decke	Luft am Boden
Sauerstoff	20,01	19,35 Volumtheile
Stickstoff	79,47	80,10
Kohlensäure	0,52	0,55.

Die Unterschiede in der Zusammensetzung der Luft am Boden und an der Decke rühren vermuthlich von den Versuchsfehlern her.

Zusammensetzung des Wassers vom todten Meer.

Dieses Wasser ist schon von mehreren Chemikern analysirt worden; die Resultate stimmen aber wenig mit einander über-

*) Journ. für pract. Chem. XLVI, 287.

ein. Es mag diefs daher rühren, dafs das Wasser an verschiedenen Stellen und zu verschiedener Zeit gesammelt, nicht dieselben Salze in gleicher Menge enthält. R. F. Marchand *) hat eine neue Probe analysirt, welches an der Nordspitze des Meeres gesammelt worden war; es war völlig klar, farblos und von bitter salzigem Geschmack; spec. Gewicht = 1,1841 bei 19° und 1,1859 bei 13°.

In 100 Theilen des Wassers ergab die Analyse :

Chlorcalcium	2,894
Chlormagnesium	10,543
Chlorkalium	1,398
Chlornatrium	6,578
Chloraluminium	0,018
Brommagnesium	0,251
Schwefelsauren Kalk	0,088
Kieselerde	0,003
Summe der fixen Bestandtheile	21,729.

Jod konnte nicht darin aufgefunden werden.

Zusammensetzung des Wassers des mittelländischen Meeres.

J. Usiglio hat eine sorgfältige Untersuchung der Zusammensetzung des Wassers des mittelländischen Meeres mitgetheilt, welches etwa 4000 Meter vom Hafen von Cette in einer Tiefe von 1 Meter gesammelt worden war. Die Dichtigkeit desselben war 1,0258 bei 21°, die des Wassers bei gleicher Temperatur gleich 1 gesetzt.

*) Journ. für pract. Chemie XLVII, 353.

	In 100 Grm. Meerwasser	Grm.	In 1 Liter Wasser Grm.
Eisenoxyd		0,0003	0,003
Kohlensäure	0,0050	0,0114	0,118
Kalk	0,0064		
Schwefelsäure	0,0798	0,1357	1,392
Kalk	0,0559		
Schwefelsäure	0,1635	0,2477	2,541
Magnesia	0,0842		
Chlor	0,2374	0,3219	3,302
Magnesium	0,0845		
Chlor	0,0240	0,0505	0,518
Kalium	0,0265		
Brom	0,0432	0,0556	0,570
Natrium	0,0124		
Chlor	1,7854	2,9424	30,182
Natrium	1,1570		
		3,7655	38,625
Wasser		96,2345	987,175
		100,0000	1025,800.

b. Unorganische Verbindungen.

Ozon.

Bekanntlich bestehen jetzt noch zwei verschiedene Ansichten über die chemische Natur des Ozons. Schönbein, welcher diesen Stoff anfangs für einen elementaren hielt, hat sich später mit der Ansicht anderer Chemiker einverstanden erklärt, welche das Ozon als ein Ueberoxyd des Wasserstoffs betrachten. Marignac und de la Rive, welche die Bildung von Ozon in reinem und getrocknetem Sauerstoff beobachteten, halten das Ozon für eine isomere Modification des Sauerstoffs. Schönbein *) versuchte diesen streitigen Punkt dadurch zu entschei-

*) Arch. des scienc. phys. nat. XII, 315.

den, dafs er eine grofse Menge, mittelst Phosphor stark ozonisirter Luft, über schwefelsäuregetränkten Bimsstein leitete und die hierdurch von Feuchtigkeit befreite, ozonhaltige Luft durch eine enge, über einer Lampe zum Glühen erhitzte Glasröhre streichen liefs, um das Ozon zu zerstören. Die Luft ging endlich durch eine gewogene Röhre mit schwefelsäurebefeuchtetem Bimsstein, worin das bei der Zerstörung des Ozons sich bildende Wasser hätte zurückbleiben müssen, im Falle dieser Stoff wirklich Wasserstoff enthielt. Dreihundert Liter möglichst stark ozonisirter Luft wurden durch den Apparat geleitet, ohne dafs die gewogene Röhre im mindesten an Gewicht zunahm. Schönbein hatte beobachtet, dafs eine gleiche Menge ozonisirter Luft hinreicht, um 500 Milligramme Silberüberoxyd zu erzeugen, worin 65 Milligramme Sauerstoff enthalten sind und er schliefst daher, dafs das Ozon keinen Wasserstoff enthalte.

Das Resultat dieses Versuchs ist daher der Ansicht von Marignac und de la Rive günstig; Schönbein nimmt dieselbe übrigens nicht an, weil, wie er sagt, die Existenz allotropischer Modificationen in einem gasförmigen Körper ihm unbegreiflich erscheine. Das Verständnifs der wahren Natur des Ozons scheint ihm daher nach den neueren Versuchen weiter entfernt zu seyn, als vorher.

Schönbein beschreibt ferner einige Versuche über die Oxydation verschiedener Körper unter dem Einflufs des Ozons, die zum Theil schon bekannt sind. Alle Metalle, welche man gewöhnlich anwendet, oxydiren sich in Berührung mit Ozon bei gewöhnlicher Temperatur, und verwandeln sich in Ueberoxyde, ausgenommen Gold und Platin. Es ist merkwürdig, dafs das Silber vor allen am schnellsten sich oxydirt; auch das Blei wird ziemlich rasch angegriffen, während Eisen und namentlich Zink unter gleichen Umständen weit länger ihren Metallglanz behalten. Hängt man ein Silberblättchen in einen mit ozonisirter Luft gefüllten Ballon, so bedeckt es sich rasch mit einer schwarzen

Schichte. Nach Verlauf von 4 oder 5 Stunden ist der Geruch des Ozons vollständig verschwunden, und die schwarze, das Silber überziehende Substanz, läfst sich in Form eines Häutchens leicht ablösen. Durch häufige Wiederholung desselben Versuchs gelingt es leicht eine hinreichende Menge dieser schwarzen Substanz zu erhalten; Schönbein stellte im Laufe eines Monats 10 Gramme davon dar. Diese Substanz besitzt einen metallischen Geschmack und ertheilt dem Wasser, womit man sie schüttelt, eine alkalische Reaction. Salzsäure verwandelt sie unter Entwickelung von Chlor in Chlorsilber. Beim Erwärmen zersetzt sie sich unter der Rothglühhitze mit Entwickelung von Sauerstoff und hinterläfst 87 pC. Silber; diese Menge entspricht der Formel *) $Ag\ O_2$.

Schönbein theilt noch einige Beobachtungen über die Salpetersäurebildung mit, welche bei der Entstehung des Ozons in atmosphärischer Luft stets beobachtet wird, und zieht aus ihnen den Schlufs, dafs das Ozon die Eigenschaft besitze, Stickstoff direct zu oxydiren. Die in einem grofsen Ballon enthaltene Luft wurde mittelst Phosphor stark mit Ozon beladen und hierauf wiederholt mit Wasser geschüttelt, um jede Spur etwa gleichzeitig mit dem Ozon gebildeter Salpetersäure zu entfernen. Diese Luft wurde endlich längere Zeit mit Kalkwasser geschüttelt. Nach Verlauf einer Stunde war der Geruch nach Ozon verschwunden. Nachdem dieser Versuch mehrmals wiederholt war, liefs sich in dem Kalkwasser leicht Salpetersäure nachweisen. Dreitausend Liter ozonisirter Luft genügten um 5 Grammen Salpeter darzustellen.

*) Nach Osann (Pogg. Ann. LXXVIII) enthalten die unter anderen Umständen mittelst Ozon dargestellten Oxyde des Silbers und Blei's weit mehr Metall, als der Formel MO entspricht; nach ihm entstehen hierbei Suboxyde.

Bereitung von Stickstoffgas.

Correnwinder *) wendet hierzu salpetrigsaures Ammoniak an, welches sich in der Wärme in Stickstoff und Wasser zersetzt NO_3, NH_4 O = 2 N + 4 HO. Da die Darstellung von salpetrigsaurem Ammoniak einige Schwierigkeiten darbietet, so kann man statt dessen ein Gemenge von salpetrigsaurem Kali mit Salmiak benutzen. Das salpetrigsaure Kali bereitet C. durch Einleiten der, beim Erhitzen von 1 Thl. Stärkmehl mit 10 Thln. Salpetersäure sich entwickelnden, salpetrigen Säure in Kalilauge von 1,38 spec. Gewicht, bis zur schwachsauren Reaction. Will man das salpetrigsaure Kali aufbewahren, so mufs es bis zur deutlich alkalischen Reaction mit Kali versetzt werden. Ein Volum dieser Lösung wird mit 3 Vol. concentrirter Salmiaklösung vermischt in einem kleinen Kolben mit einigen Kohlenstücken erhitzt, wobei das Stickstoffgas sich bald und vollkommen regelmäfsig entwickelt. Da gleichzeitig durch das überschüssige Kali Ammoniak entbunden wird, so leitet man das Gas durch eine Waschflasche, welche verdünnte Schwefelsäure enthält.

Darstellung gasförmiger Brom- und Jodwasserstoffsäure.

Ch. Méne **) empfiehlt hierzu krystallisirten unterphosphorigsauren Kalk (4 Th.), welchen er mit etwas Wasser

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. XXVI, 296.

**) Compt. rend. XXVIII, 478.

(1 Th.) und Brom oder Jod (5 Th.) in einem Kolben oder einer Retorte zusammenbringt. Bei der Darstellung von Jodwasserstoff mufs man Wärme anwenden. Die gasförmigen Wasserstoffsäuren werden durch Baumwolle oder Asbest geleitet und über Quecksilber aufgefangen. Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$4\,Br + PO, CaO + 4\,HO = PO_5, CaO + 4\,H\,Br.$$

Statt des unterphosphorigsauren Kalk's kann man auch — und zwar mit Vortheil — schwefligsaures Natron (6 Th.) anwenden, welches man mit wenig Wasser (1 Th.) angefeuchtet, mit Jod oder Brom (3 Th.) zusammenbringt und gelinde erwärmt :

$$NaO, SO_2, HO + Br = NaO, SO_3 + H\,Br.$$

Specifisches Gewicht der wasserhaltigen Schwefelsäure.

Bineau *) hat einige Zusätze zu seiner früheren Mittheilung über die Verbindungen der *Schwefelsäure* mit Wasser **) gegeben, insbesondere den Gehalt der verdünnten Schwefelsäure an wasserfreier Schwefelsäure berechnet, sowie auch für die Baumé'schen Aräometergrade den Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure und an Schwefelsäurehyhrat zugefügt.

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. XXVI, 124.

**) Diese Annalen LXVIII, 240.

Aräometergrade	Spec. Gew.	Bei 0°		Bei 15°	
		Säurehydrat in 100	Wasserfreie Säure in 100	Säurehydrat in 100	Wasserfreie Säure in 100
5°	1,036	5,1	4,2	5,4	4,5
10	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38	1,357	44,5	36,3	45,5	37,2
39	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
65,5	1,830	89,1	72,2	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5	»	»
66,4	1,852	95,0	77,5	»	»
66,6	1,857	100,0	81,6	»	»

Schwefligsaure Salze.

Danson *) hat die Verbindungen der schwefligen Säure mit Kali, Chromoxyd, Lithion und Wismuthoxyd analysirt.

Schwefligsaures Kali KO, SO_2 + aq. Leitet man schweflige Säure in Kalilauge, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht, setzt Aether zu und überläfst die Mischung der Ruhe, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der bei der Analyse 36,24 pC. schweflige Säure gab.

Schwefligsaures Chromoxyd 2 Cr_2 O_3, 3 SO_2 + 16 aq. Leitet man durch Wasser, worin frisch gefälltes Chromoxyd vertheilt ist, schweflige Säure und kocht die erhaltene klare Lösung, so scheidet sich das Salz als gelbes Pulver aus.

Schwefligsaures Lithion. LiO, SO_2 + 6 aq., wird durch Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, worin kohlensaures Lithion suspendirt ist, und Versetzen der Lösung mit absolutem Alkohol, erhalten. Auch durch Verjagen der überschüssigen Säure durch Kochen scheidet es sich in weifsen, federförmigen Krystallen aus, die an der Luft hellgelb werden.

Schwefligsaures Wismuthoxyd Bi_2 O_3, SO_2. Durch Schütteln von frisch gefälltem Wismuthoxyd mit einer concentrirten, wässerigen Lösung von schwefliger Säure und längeres Stehenlassen der Mischung in verschlossenen Gefäfsen, erhält man einen strohgelben Niederschlag, der nach dem Trocknen fast weifs wird.

Modificationen der Metaphosphorsäure.

H. Rose **) hat eine Zusammenstellung des Verhaltens der verschiedenen Phosphorsäuren in ihren Salzen und im freien

*) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 243.

**) Pogg. Annal. LXXVI, 1.

Zustande gegen Reagentien mitgetheilt. Wir entnehmen seiner Abhandlung Folgendes :

Metaphosphorsäure (a Phosphorsäure). Unter diesem Namen sind mehrere verschiedene Säuren beschrieben worden, welche alle das gemeinsam haben, dafs in ihnen das Verhältnifs des Sauerstoffs der Säure zu dem Sauerstoff der Basis gleich 5 : 1 ist.

1) Das durch Schmelzen des sauren phosphorsauren Natrons oder des phosphorsauren Natron-Ammoniaks bei rascher Abkühlung erhaltene metaphosphorsaure Natron (nach Fleitmann hexametaphosphorsaures Natron) besitzt in Lösung eine neutrale, oder doch aufserordentlich schwach saure Reaction; es giebt mit vielen Salzen der Erden und Metalloxyde Fällungen, welche gewöhnlich in einem Ueberschusse des Natronsalzes auflöslich sind, und die merkwürdige Eigenschaft besitzen, beim Schütteln zu einer schweren, ölartigen Masse zusammenzufliefsen. Eine Auflösung dieses Salzes giebt mit einer verdünnten Eiweifslösung erst nach Zusatz von Essigsäure eine Fällung; *Chlorbarium* giebt mit der Lösung dieses Salzes einen voluminösen Niederschlag, löslich im Ueberschusse des Natronsalzes; er wird nicht ölartig. Die Flüssigkeit reagirt nach der Fällung sauer. *Chlorcalcium* verhält sich ebenso, nur wird der Niederschlag beim Schütteln schon in der Kälte ölartig. *Schwefelsaure Magnesia* giebt keinen Niederschlag, auf Zusatz von Ammoniak entsteht nur in dem Falle ein in Salmiak löslicher Niederschlag, wenn kein Ueberschufs des Natronsalzes zugefügt wurde. *Salpetersaures Silberoxyd* bringt einen voluminösen, weifsen Niederschlag hervor, der in Salpetersäure, in Ammoniak und in einem Ueberschusse des Natronsalzes löslich ist. Die Flüssigkeit reagirt nach der Fällung sauer. Der Niederschlag wird durch Schütteln in der Kälte nicht ölartig, zieht sich aber beim Kochen zusammen und wird harzartig, läfst sich in Fäden ziehen und erhärtet beim Erkalten zu einer spröden Masse.

Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt einen weifsen Niederschlag, der durch Schütteln schon in der Kälte ölartig wird. *Quecksilberchlorid* giebt keine Veränderung. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* erzeugt einen dichten weifsen Niederschlag, auflöslich im Ueberschusse des Natronsalzes, der durch Kochen harzartig wird. *Schwefelsaures Kupferoxyd* bewirkt keine Veränderung, *Kupferchlorid* giebt einen weifslich-blauen Niederschlag, der im Ueberschufs jedes der beiden Salze löslich ist. *Essigsaures Bleioxyd* bewirkt eine dicke, voluminöse Fällung, die im Ueberschufs des Natronsalzes löslich ist und beim Schütteln sich zusammenballt. Beim Stehen wird sie harzartig. *Schwefelsaures Manganoxydul* giebt einen weifsen Niederschlag, der im Ueberschusse des Natronsalzes löslich ist und beim Schütteln ölartig wird. *Schwefelsaures Eisenoxydul* bewirkt keinen Niederschlag; auf Zusatz von Ammoniak nimmt die klare Flüssigkeit eine dunkelgrüne Farbe an. *Schwefelsaures Zinkoxyd*, *Kobaltoxyd* und *Nickeloxyd* geben keine Veränderung. *Chlorkobalt* und *Chlornickel* erzeugen hingegen rothe und weifslichgrüne Niederschläge, die beim Schütteln ölartig werden. Beide Niederschläge sind im Ueberschusse des Natronsalzes löslich. *Salpetersaures Wismuthoxyd* bringt einen weifsen Niederschlag hervor, der beim Schütteln harzartig wird. Im Ueberschusse des Natronsalzes ist er löslich.

Die von dem Natron getrennte Säure dieser Salze zeigt etwas andere Eigenschaften, als die durch Auflösen von wasserfreier Phosphorsäure in Wasser erhaltene Säure. Wird nämlich der oben erwähnte Silberniederschlag nach 12stündigem Stehen in der Flüssigkeit mit kaltem Wasser ausgewaschen und in der Flüssigkeit suspendirt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man eine Säure, welche in *Chlorbarium* anfangs keinen Niederschlag bewirkt; nach längerer Zeit nur erscheint eine flockige Fällung. *Barytwasser* giebt dagegen einen Niederschlag, auch wenn die Flüssigkeit noch sauer ist.

Chlorcalcium erzeugt keine Fällung; durch Kalkwasser entsteht nur ein Niederschlag, wenn dasselbe vorwaltet. Mit Salmiak versetzte schwefelsaure Magnesia bewirkt nur dann in der mit Ammoniak neutralisirten Säure einen Niederschlag, wenn die Lösungen concentrirt sind. *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt einen weifsen Niederschlag, der beim Sättigen mit Ammoniak noch bedeutender wird. In einer Auflösung von *Eiweifs* entsteht sogleich ein starker, weifser Niederschlag.

Eine Auflösung von wasserfreier Phosphorsäure in Wasser verhält sich gegen vorstehende Reagentien im Allgemeinen gleich, mit dem Unterschiede jedoch, dafs *Chlorbarium* in derselben sogleich einen starken Niederschlag erzeugt, der nur in einem aufserordentlich grofsen Uebermaafs der Säure löslich ist. In einer solchen Auflösung bringt Ammoniak keine Fällung hervor.

Der aus dem Graham'schen metaphosphorsauren Natron, wie oben angeführt, dargestellte Silberniederschlag besafs nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung : 3 AgO, HO, 2 PO_5. Hierdurch wird die saure Reaction der Flüssigkeit erklärt, welche man nach dem Fällen der neutralen Lösungen des Natronsalzes mit neutralem Silbersalz erhält. Filtrirt man übrigens die durch Silberlösung bewirkte Fällung sogleich ab, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser aus und preist sie zwischen Löschpapier, so besitzt das Salz nach dem Schmelzen die Formel AgO, PO_5.

Ueber die übrigen Metaphosphorsäuren hat Th. Fleitmann eine ausgedehnte Untersuchung *) veröffentlicht, in welcher zu den schon bekannten 3 Metaphosphorsäuren noch zwei neue hinzugefügt wurden. Fleitmann hat für diese fünf verschiedenen Metaphosphorsäuren eine neue Nomenclatur aufzustellen gesucht, welche sich auf die Ansicht stützt, dafs

*) Pogg. Ann. LXXVIII, 233 and 338.

diese Säuren durch die verschiedenene Anzahl von Phosphorsäureäquivalenten sich unterschieden, welche zu einem Atom sich vereinigten. Er stellte hiernach folgendes Schema auf :

$PO_5 + HO$ Monometaphosphorsäure
$2\,PO_5 + 2\,HO$ Dimetaphosphorsäure
$3\,PO_5 + 3\,HO$ Trimetaphosphorsäure
$4\,PO_5 + 4\,HO$ Tetrametaphosphorsäure
$6\,PO_5 + 6\,HO$ Hexametaphosphorsäure.

Für die Di-, Tri- und Tetrametaphosphorsäure liefs sich durch die Untersuchung der Doppelsalze mit ziemlicher Bestimmtheit die ihnen in obigem Schema zukommende Stelle festsetzen; für die Monometaphosphorsäure und die Hexametaphosphorsäure war man auf Vermuthungen beschränkt, denen man mehr oder weniger Gewicht beilegen wird. Im Allgemeinen werden diese verschiedenen Säuren durch Zusammenschmelzen von überschüssiger Phosphorsäure mit Metalloxyden erhalten und zwar hängt es von der Natur des Metalloxyds ab, welche Säure hierbei entsteht. So erhält man bei Anwendung von Kupferoxyd stets dimetaphosphorsaures Salz, bei Bleioxyd tetrametaphosphorsaures Salz, bei Silberoxyd eine der Reihe der Graham'schen metaphosphorsauren Salze angehörende Verbindung, welche Fleitmann hexametaphosphorsaure Salze nennt.

Dimetaphosphorsaure Salze. Dieselben entstehen, wenn Phosphorsäure mit Kupferoxyd oder den Verbindungen dieses Oxyds mit flüchtigen Säuren glühend zusammen geschmolzen wird. Durch Abscheidung des Kupferoxyds und Uebertragung der Säure auf andere Basen erhält man die entsprechenden Salze, welche hinsichtlich der Leichtigkeit ihrer Krystallisation den trimetaphosphorsauren Salzen *) gleichen, aber von denselben

*) Vergl. die Untersuchung derselben von Fleitmann und Henneberg. Diese Annalen Bd. LXV, S. 304.

in Krystallform, Löslichkeit und Wassergehalt sehr verschieden sind. Die wesentlichste Verschiedenheit bildet aber das der Säure eigenthümliche Verhältnifs der Doppelsalzbildung, in welcher stets gleiche Aequivalente von 2 Basen sich finden. Die allgemeine Formel dieser Salze ist hiernach :

$$\left.\begin{matrix} M, O \\ M, O \end{matrix}\right\}, 2\ PO_5.$$

Dimetaphosphorsaures Kupferoxyd : $2\ CuO, 2\ PO_5$. Dieses Salz wurde schon von Maddrell*) dargestellt und analysirt. Fleitmann empfiehlt zur Darstellung desselben auf 5 Aeq. Phosphorsäure 4 Aeq. Kupferoxyd zu nehmen. Die Phosphorsäure wendet man am besten als Lösung an, deren Gehalt man vorher ermittelt hat; das Kupferoxyd in der Form von salpetersaurem Salz, oder auch möglichst entwässerten Kupfervitriol. Nimmt man Kupferoxyd, so mufs dasselbe fein gepulvert, und so lange mit der wässerigen Phosphorsäure gekocht werden, bis es sich vollständig gelöst hat, was man durch einen kleinen Zusatz von Salpetersäure sehr befördern kann. Welche dieser Formen man auch wählen mag, so zeigt die Lösung beim Erhitzen folgendes Verhalten : die anfangs klare Lösung beginnt beim Eindampfen sich zu trüben; die Masse wird dickflüssig und es scheidet sich ein intensiv blaues amorphes Salz aus, dessen Zusammensetzung durch die Formel $2\ CuO, HO, PO_5$ dargestellt wird. Mit Schwefelnatrium zersetzt liefert es gewöhnlich phosphorsaures Natron. Beim weiteren Erhitzen löst sich dieses Salz zum Theil wieder auf und bei steigender Temperatur erfolgt ein zweites Gestehen der Mischung. Das sich jetzt ausscheidende bläulich-weifse Salz ist wasserfreies pyrophosphorsaures Kupferoxyd, $2\ CuO, PO_5$. Mit Schwefelnatrium zersetzt liefert es pyrophosphorsaures Natron. Mit steigender Temperatur geht unter lebhaftem Spritzen die Pyrophosphor-

*) Diese Annal. LXI, 60.

säure in die einbasische Modification über und alsbald beginnt die Abscheidung des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds. Man steigert unter fortwährendem Umrühren mit einem Platinspatel die Temperatur auf 350° C. Die Operation ist beendigt, sobald die Mischung zu spritzen aufhört. Man läfst erkalten und wäscht mit kaltem Wasser aus, so lange dasselbe noch saure Reaction annimmt. Man erhält hierdurch das Kupfersalz von pulveriger, undeutlich krystallinischer Structur. In gröfseren Krystallen kann man dasselbe, auf Kosten der Menge, durch Anwendung eines gröfseren Verhältnisses von Phosphorsäure darstellen; man mufs hierbei langsam erkalten lassen und der überschüssigen Phosphorsäure ein freies Verdampfen gestatten. Das Kupfersalz ist bläulich-weifs gefärbt; vollkommen unlöslich in Wasser und fast ebenso unlöslich in den meisten, selbst concentrirten Säuren und Alkalien. Nur von Ammoniak und von concentrirter Schwefelsäure, von letzterer unter Bildung von gewöhnlicher Phosphorsäure, wird es gelöst.

Dimetaphosphorsaures Natron: $2\,NaO,\ 2\,PO_5 + 4$ aq. Man erhält es durch Zersetzung des vorhergehenden Kupfersalzes in fein gepulvertem Zustande mit einer Lösung von Schwefelnatrium (die durch Sättigen einer Natronlösung mit Schwefelwasserstoff und Vermischen mit einer etwas geringeren als äquivalenten Menge von Natron bereitet wurde) bei gelinder Wärme, bis die Mischung bei längerem Erwärmen eine alkalische Reaction behält. Durch Abdunsten erhält man das Salz in undeutlichen Krystallen. Setzt man dagegen zu der Lösung nach und nach Weingeist, stets in einer zur raschen Fällung unzureichenden Menge, bis etwa das gleiche Volum 80procentigen Alkohols verbraucht ist, so scheidet sich das Salz fast vollständig in schönen langen, zu concentrischen Gruppen vereinigten Nadeln aus. Dasselbe löst sich 7,2 Th. Wasser und ist in starkem Alkohol vollkommen unlöslich. (Dieselbe Methode der Darstellung mittelst Alkohol wurde bei sämmlichen anderen

löslichen Salzen angewendet.) Die Krystalle verlieren bei 100° ihr Krystallwasser, nehmen es aber an feuchter Luft mit Begierde wieder auf. Erhitzt man das Salz über der Spirituslampe, so schmilzt es bei anfangender Glühhitze, und liefert bei raschem Erkalten gewöhnliches unkrystallisirbares, metaphosphorsaures Natron. Bei jeder Temperatur vor dem Schmelzen bleibt es aber unverändert. Die Lösungen des Salzes reagiren vollkommen neutral und verändern sich nicht, oder nur äufserst langsam in der Kälte. Selbst beim Sieden tritt erst nach längerer Zeit eine saure Reaction ein, worauf schnell die Umwandlung in gewöhnliche Phosphorsäure erfolgt. In concentrirter Salzsäure löst sich das dimetaphosphorsaure Natron leicht auf; ein Zusatz von Weingeist scheidet das neutrale Salz wieder unverändert aus. Ebenso wird es durch Abdampfen aus einer Lösung in kaustischem Natron wieder unverändert erhalten. Durch Kochen mit Säuren, besonders schnell durch Schwefelsäure, wird es in saures, gewöhnlich phosphorsaures Salz übergeführt.

Dimetaphosphorsaures Kali : 2 KO, 2 PO_5, 2 aq. Wird auf demselben Wege, wie das Natronsalz, aber schwieriger erhalten. Beim Krystallisiren mittelst Weingeist fällt das Salz leicht als eine dicke Flüssigkeit zu Boden, welche sich nach einiger Zeit in Krystalle verwandelt. Es braucht 1,2 Th. Wasser zur Lösung und zwar, wie das Natronsalz, gleichviel warmes oder kaltes Wasser. Durch schwaches Glühen wird es in Salzwasser vollkommen unlöslich; die Dimetaphosphorsäure geht mithin unter diesen Umständen in die Modification des unlöslichen metaphosphorsauren Natrons über. Erst bei anfangender Weifsglühhitze wird es flüssig und nimmt hierauf auch beim raschesten Erkalten krystallinische Structur an. Dieses krystallinische Salz enthält die Phosphorsäure in derselben Modification, wie das schwach geglühte Salz. Es ist in Wasser und schwachen Säuren vollkommen unlöslich.

Dimetaphosphorsaures Ammoniumoxyd : $2\ NH_4\ O, 2\ PO_5$. Schwefelammonium, welches etwas kaustisches Ammoniak enthält, zersetzt das Kupfersalz schon in der Kälte. Das krystallisirte Ammoniaksalz braucht 1,15 kaltes oder heifses Wasser zur Lösung. In verdünntem Weingeist ist es leichter als das Kali- oder Natronsalz löslich. Es krystallisirt in grofsen, durchsichtigen, meist sehr vollkommen ausgebildeten Krystallen, welche kurze Prismen des monoklinischen Systems darstellen. Das Salz verändert beim Erhitzen bis auf 300° sein Gewicht nicht; beim Glühen schmilzt es unter Entweichen von Ammoniak, von welchem indessen ein Theil selbst beim heftigsten Glühen zurückbehalten wird. Zur Analyse wurde es daher mit wasserfreiem pyrophosphorsaurem Natron zusammengeschmolzen, wobei der Gewichtsverlust die Menge von Ammoniumoxyd angab. Erhitzt man das Salz längere Zeit auf 200—250°, so werden die Krystalle, ohne an Gewicht abzunehmen, weifs und undurchsichtig, indem sie in die Modification des unlöslichen metaphosphorsauren Natrons übergehen. Dieses modificirte Salz ist in Wasser vollkommen unlöslich.

Dimetaphosphorsaures Silberoxyd : $2\ AgO, 2\ PO_5$. Wird eines der vorhergehenden Alkalisalze in concentrirter Lösung mit Silberlösung vermischt, so scheidet sich das entsprechende Silbersalz sogleich als krystallinischer Niederschlag aus. Aus verdünnteren Lösungen scheidet es sich nach einiger Zeit in hübschen Kryställchen aus. Sie sind weit weniger in Wasser löslich, als das trimetaphosphorsaure Silberoxyd. Das Salz schmilzt bei schwacher Glühhitze und erstarrt zu einem klaren, in Wasser ganz unlöslichen Glase, welches die gewöhnliche Modification der Metaphosphorsäure enthält.

Dimetaphosphorsaures Bleioxyd : $2\ PbO, 2\ PO_5$. Es wird wie das Silbersalz dargestellt. In Wasser ist es beinahe unlöslich und scheidet sich nur bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen in ziemlich deutlichen Kryställchen aus. Das Salz

ist wasserfrei, schmilzt in der Glühhitze und erstarrt zu einem durchsichtigen Glase. Man erhält es stets mit geringen Quantitäten von salpetersaurem Bleioxyd verunreinigt.

Dimetaphosphorsaurer Baryt : $2\,BaO,\ 2\,PO_5 + 4$ aq. Man erhält es durch doppelte Zersetzung aus concentrirten Lösungen des Natronsalzes nach einiger Zeit in kleinen spiefsigen Kryställchen. Bei Anwendung des Ammoniaksalzes schlägt es sich sogleich in wenig krystallinischer Form nieder. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Säuren, selbst concentrirte Salpetersäure, greifen es selbst beim Kochen nur wenig an. Schwefelsäure zersetzt es leicht. Das Krystallwasser entweicht bei 150° nicht vollständig. Das durch Glühen erhaltene wasserfreie Salz läfst sich über der Weingeistlampe nicht zum Schmelzen erhitzen. Nach dem Glühen ist das Barytsalz in Wasser vollkommen unlöslich und wird von Säuren nicht angegriffen; ebensowenig erleidet es durch Digeriren mit kohlensaurem Natron eine Umsetzung, was bei dem nicht geglühten Salz mit Leichtigkeit geschieht. Fleitmann konnte daher nicht bestimmen, welche Modification der Metaphosphorsäure in dem geglühten Salz enthalten ist.

Dimetaphosphorsaurer Kalk : $2\,CaO,\ 2\,PO_5 + 4$ aq. Derselbe scheidet sich durch doppelte Zersetzung des Kali- oder Natronsalzes sogleich als krystallinischer Niederschlag aus. Bei Anwendung des Ammoniaksalzes erhält man stets Doppelsalze. In Wasser ist er unlöslich und er wird von concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure kaum angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn in der Wärme. Er verliert das Krystallwasser erst beim Glühen vollständig. Das geglühte Salz gleicht dem entsprechenden Barytsalz.

Dimetaphosphorsaures Kupferoxyd : $2\,CuO,\ 2\,PO_5 + 8$ aq. Das obenerwähnte wasserfreie dimetaphosphorsaure Kupferoxyd ist in Wasser vollkommen unlöslich; es erscheint hiernach auffallend, dafs dimetaphosphorsaures Natron mit schwefelsaurem

Kupferoxyd keinen Niederschlag giebt. Erst auf Zusatz von Weingeist, oder beim Abdunsten der Lösung an der Luft scheidet sich das Salz in Gestalt eines hellblauen Pulvers ab, das einmal gebildet, vollkommen unlöslich in der Mischung ist. Bei Anwendung von Kupferchlorid erhält man dagegen aus ziemlich concentrirten Lösungen nach einigem Stehen deutliche, rundliche Krystalle des Kupfersalzes. Das Salz verliert bei 100° sein Krystallwasser nicht; in Wasser ist es vollkommen unlöslich.

Dimetaphosphorsaures Manganoxydul: $2\,MnO, 2\,PO_5 + 8$ aq. Zur Darstellung desselben wendet man am besten ziemlich concentrirte Lösungen des Ammoniaksalzes an, die man mit einem Ueberschuſs von Manganchlorür vermischt. Das Salz ist röthlichweiſs gefärbt und besitzt im Allgemeinen dieselben physikalischen Eigenschaften wie das Kupfersalz. Beim Glühen verliert es sein Krystallwasser, ohne in eine andere Modification überzugehen.

Dimetaphosphorsaures Zinkoxyd: $2\,ZnO, 2\,PO_5 + 8$ aq. Darstellung wie beim Mangansalz. Es bildet kleine farblose, durchsichtige Krystalle von der Form der beiden vorhergehenden Salze und ist wie diese in Wasser unlöslich. Es schmilzt nicht in heftiger Rothglühhitze und erleidet keine Veränderung der Modification.

Dimetaphosphorsaure Magnesia: $2\,MgO, 2\,PO_5, 9$ aq. Darstellung wie bei den vorhergehenden. Das Salz scheidet sich nach einiger Zeit in Krystallkrusten an den Gefäswänden aus. Zusatz von wenig Weingeist befördert die Krystallisation. Es ist in Wasser unlöslich und wird durch Säuren etwas leichter als die vorhergehenden Salze zersetzt. Es verliert sein Krystallwasser zum Theil im Wasserbade und beim Glühen; in zwei Bestimmungen 30,6 und 31,9 pC. (berechnet 30,6 pC.). Auch bei der heftigsten Glühhitze ist es unschmelzbar; es erleidet hierbei indessen eine Veränderung, indem es hierauf weder mit

den Lösungen von kohlensauren Alkalien, noch mit gewöhnlich phosphorsauren Salzen eine Umsetzung erleidet.

Die Verbindungen der Dimetaphosphorsäure mit *Strontian*, *Eisenoxydul*, *Stickoxyd* und *Kobaltoxyd* werden in gleicher Weise wie die vorhergehenden erhalten. Verbindungen mit *Eisenoxyd* und den übrigen schwachen Basen konnten nicht dargestellt werden.

Doppelsalze der Dimetaphosphorsäure. Dieselben enthalten, wie erwähnt, stets gleiche Aequivalente der beiden Basen. Sie werden entweder durch Vermischen der beiden componenten Salze oder durch Versetzen eines einfachen dimetaphosphorsauren Salzes mit einem halben Aequivalente einer löslichen Verbindung der zweiten Basis dargestellt.

Dimetaphosphorsaures Natron-Kali: $NaO, KO, 2PO_5 + 2$ aq. Durch Vermischen einer concentrirten Lösung des Natronsalzes mit einer entsprechenden Menge des Kalisalzes fällt die Doppelverbindung augenblicklich als feines Krystallmehl zu Boden. Durch Verdunsten seiner wässerigen Lösung erhält man es in gröfseren Krystallen. Es bedarf 24 Thle. Wasser zur Lösung, ist also weit schwieriger löslich, als seine beiden Componenten. Auch unterscheidet es sich von diesen dadurch, dafs es bei 100° sein Wasser hartnäckig zurückhält und es selbst bei 150° nur theilweise fahren läfst. Beim Glühen entweicht dasselbe ohne Aufblähen. Es schmilzt leicht und erstarrt zu einem Glase, welches die Säure in der gewöhnlichen Modification der Metaphosphorsäure enthält. Man kann das Doppelsalz auch durch Vermischen der concentrirten Lösungen des Kali- oder Natronsalzes mit resp. Chlornatrium oder Chlorkalium erhalten.

Dimetaphosphorsaures Natrium-Ammoniumoxyd: $NaO, NH_4O, 2PO_5 + 2$ aq. Man versetzt eine concentrirte Lösung des Natronsalzes mit einer entsprechenden Menge des Ammoniumsalzes und krystallisirt mittelst Weingeist oder durch Verdunsten an der Luft. Das Doppelsalz gleicht in der Form dem

Kalisalz, es ist löslicher als das Natronsalz, schwieriger löslich als das Ammoniumsalz. Es verliert das Krystallwasser vollständig bei 110°.

Dimetaphosphorsaures Kali-Ammoniumoxyd. Bringt man eine gemischte Lösung von gleichen Aequivalenten der beiden einfachen Salze zur Krystallisation, so scheiden sich nach einander zwei Doppelsalze von verschiedener Zusammensetzung aus. Das zuerst krystallisirende Salz kann als Kalisalz betrachtet werden, in welchem ¼ des Kaligehalts durch die äquivalente Menge von Ammoniumoxyd vertreten ist; das später sich abscheidende besitzt dagegen die allgemeine Formel des Ammoniumoxydsalzes, in welchem etwa ¾ des Ammoniumoxyds durch die äquivalente Menge von Kali ersetzt ist. Fleitmann vergleicht diese Vertretung der isomorphen Basen (Kali und Ammoniumoxyd) mit derjenigen, welche bei anderen Basen (z. B. Zinkoxyd und Kupferoxyd) schon lange bekannt ist. Die Analyse führte für das eine Salz nämlich zu der Formel:

2 (¾ KO, ¼ AmO) + 2 PO_5 + 2 aq., entsprechend der Formel des Kalisalzes: 2 KO + 2 PO_5 + 2 aq.; für das andere Salz dagegen: 2 (¼ AmO, ¾ KO) + 2 PO_5, entsprechend der Formel des Ammoniumsalzes: 2 (AmO) + 2 PO_5.

Es fehlt zur weiteren Begründung dieser Ansicht nur der Nachweis, dafs eine Uebereinstimmung der Form je zweier Salze stattfindet; aber dieser wurde durch die Kleinheit der Krystalle unmöglich gemacht.

Dimetaphosphorsaures Bleioxyd-Ammoniumoxyd: PbO, NH_4 O, 2 PO_5. Behandelt man das unlösliche Bleisalz mit einem Ueberschufs von dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd, so verwandelt es sich in deutliche, flimmernde Kryställchen des Doppelsalzes. Vermischt man eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit einem hinreichenden Ueberschufs von dimetaphosphorsaurem Ammoniak, so scheidet sich das Doppelsalz augenblicklich aus. Es ist im Wasser sehr schwer löslich und wird

von Säuren wenig angegriffen. Bei 150° verliert es nicht an Gewicht. In gleicher Weise wie dieses Salz läfst sich eine Doppelverbindung des Bleisalzes mit dem Natronsalz darstellen, die aber von geringer Beständigkeit ist.

Dimetaphosphorsaurer Ammoniumoxyd-Kalk: $CaO, NH_4O, 2PO_5 + 2$ aq. Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium erhält man stets ein ammoniakhaltiges Kalksalz; nimmt man das Ammoniaksalz im Ueberschusse, so erhält man durch Krystallisation mit Weingeist das reine Doppelsalz in der Form spiefsiger Krystalle. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und verliert bei 100° sein Krystallwasser nicht.

Dimetaphosphorsaures Kupferoxyd-Ammoniumoxyd: $CuO, NH_4O, 2PO_5 + 4$ aq. Man vermischt ziemlich concentrirte Lösungen von 2 Aeq. des Ammoniaksalzes und 1 Aeq. Kupferchlorid. Auf Zusatz von Weingeist scheidet es sich in verworren nadelförmigen Krystallen aus. Sie besitzen eine lebhaft blaue Farbe und sind in Wasser sehr schwer löslich. Das Salz verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur sein Wasser zum Theil; bei 100° entweichen 2 Aeq. Unter gewissen, nicht ermittelten Umständen erhält man bei der Darstellung ein Salz mit 2 Aeq. Krystallwasser.

Die Ammoniumoxydsalze der Magnesiagruppe lassen sich, wie das Kupferoxyddoppelsalz, in hübschen Krystallen gewinnen. Sie verwittern meist an der Luft und erhalten weder über Schwefelsäure, noch im Wasserbade constante Gewichte. Aufserdem scheinen diese Salze mit verschiedenem Wassergehalt zu krystallisiren. Die Manganoxydul-, Zinkoxyd- und Magnesiadoppelsalze scheinen die gemeinschaftliche Formel: $MO, NH_4O, 2PO_5 + 6$ HO zu besitzen; das sehr ähnliche Kadmiumdoppelsalz krystallisirt dagegen mit 3 Aeq. Wasser. Der dimetaphosphorsaure Baryt bildet weder mit Natron, noch mit Ammoniak Doppelsalze; ebensowenig geht das Silbersalz Doppelver-

bindungen ein; es vermag übrigens ziemlich bedeutende Mengen von Natron in seine Zusammensetzung aufzunehmen.

Verhalten verschiedener anderer Basen beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure. Wie bereits erwähnt, entsteht beim Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von Phosphorsäure mit Kupferoxyd, bis zur Vertreibung alles Wassers, stets Dimetaphosphorsäure; nimmt man statt Kupferoxyd Natron, so erhält man je nach der Temperatur eine der drei anderen bekannten Modificationen der Metaphosphorsäure, aber unter keinen Umständen Dimetaphosphorsäure. Den eigenthümlichen Einfluss, welchen die Basis auf die Erzeugung einer bestimmten Modification ausübt, hat Fleitmann weiter untersucht und hierbei dasselbe Verfahren, wie bei der Darstellung und Untersuchung des dimetaphosphorsauren Kupferoxyds befolgt.

Phosphorsäure und Manganoxydul. Man beobachtet dieselben Erscheinungen wie bei Anwendung von Kupferoxyd. Das sich ausscheidende Salz liefs sich durch Schwefelammonium oder Schwefelnatrium fast gar nicht zersetzen; durch Digestion mit kohlensaurem Natron wurde daraus dimetaphosphorsaures Natron von gleichen Eigenschaften und gleicher Zusammensetzung, wie das aus dem Kupfersalz dargestellte Salz, erhalten. Manganoxydul liefert demnach beim Schmelzen mit Phosphorsäure gleichfalls *Dimetaphosphorsäure.*

Phosphorsäure und Zinkoxyd. Auch hierbei wurden dieselben Erscheinungen wie bei Anwendung von Kupferoxyd beobachtet. Das sich ausscheidende weifse, undeutlich krystallinische Pulver kann auf die angegebene Weise in gröfseren Krystallen erhalten werden. Es erleidet weder durch Kochen mit Schwefelnatrium noch mit Schwefelammonium eine merkliche Zersetzung; durch Digestion mit kohlensaurem Natron erhält man aus ihm *dimetaphosphorsaures Natron.*

Phosphorsäure mit Kobaltoxyd, Nickeloxyd, Eisenoxydul und Magnesia. Eisenoxydul oxydirt sich bei der zum Entwäs-

sern der Phosphorsäure nöthigen Temperatur vollständig zu Eisenoxyd, so dafs eine Verbindung mit Phosphorsäure in gleicher Weise nicht darstellbar ist. Nickel- und Kobaltoxyd, sowie Magnesia liefern nach Maddrell Salze von der empirischen Formel: MO, PO_5. Es gelang Fleitmann nicht, die in diesen drei Salzen enthaltenen Säuren auf andere Basen zu übertragen, indem die Salze weder durch Kochen mit Schwefelalkalien noch mit kohlensauren Alkalien eine irgend beträchtliche Zersetzung erleiden.

Phosphorsäure mit Baryt, Strontian und Kalk. Die Verbindungen, welche man hiermit erhält, besitzen nach Maddrell die empirische Formel: MO, PO_5. Durch Digestion mit kohlensauren Alkalien erleiden dieselben keine Zersetzung, so dafs Fleitmann die in ihnen enthaltene Säure nicht auf andere Basen übertragen konnte.

Phosphorsäure und Bleioxyd. (Tetrametaphosphorsäure.) Das Verhalten des Bleioxyds beim Abdampfen mit überschüssiger Phosphorsäure ist von dem der vorhergehenden Basen sehr verschieden. Wenn nach Ausscheidung des unlöslichen Salzes die Masse höher erhitzt wird, so tritt wieder eine klare Auflösung ein und durch allmähliges Abkühlen erhält man nun ein Bleioxydsalz in grofsen, durchsichtigen, prismatischen Säulen. Die überschüssige, bleioxydhaltige Phosphorsäure löst sich sehr schwierig beim Behandeln mit Wasser auf, um so schwerer, je mehr Bleioxyd sie zurückhielt. Das Salz ist in Wasser vollkommen unlöslich, wird aber durch Kochen mit Säuren weit leichter zersetzt und aufgelöst, als alle vorhergehenden Salze. In starker Glühhitze schmilzt es und erstarrt beim raschen Erkalten zu einer amorphen Masse. Die Analyse ergab das Verhältnifs: PbO, PO_5. Dieses Salz enthält eine *neue* Säure, mithin die fünfte Modification der Metaphosphorsäure. Durch Behandlung mit den Lösungen der Schwefelalkalien wird das Salz mit der gröfsten Leichtigkeit in der Kälte zersetzt; die löslichen

Salze, welche man hierdurch erhält, sind amorph, wie die Salze der gewöhnlichen Metaphosphorsäure. Zersetzt man das wasserfreie, feingepulverte Bleisalz mit Schwefelnatrium in wässeriger Lösung, so schwillt die Mischung unter Wärmeentwickelung auf und bildet einen fest zusammenhängenden elastischen Kuchen, bestehend aus dem Natronsalz der Säure und feinzertheiltem Schwefelblei. Selbst auf Zusatz von 100 und mehr Theilen Wasser erhält man eine unfiltrirbare schleimige Lösung. Es gelang nur aus dem unreinen, mit amorphem Salz vermengten Bleisalz durch Absetzenlassen des Schwefelbleis eine sehr verdünnte Lösung des Natronsalzes zu erhalten, welche auf Zusatz von Weingeist das Salz mit seinen früheren Eigenschaften wieder ausschied. So gereinigt besitzt dasselbe eine kautschukähnliche Consistenz, läfst sich zu langen Fäden ausziehen, die beim Loslassen mit grofser Elasticität wieder zusammenschnellen. Die Lösung reagirt neutral und trocknet beim Verdunsten zu einer durchsichtigen, rissigen, nicht hygroscopischen Masse ein. Im lufttrocknen Zustande enthielt es wechselnde Mengen von Wasser, die auf die Formel: NaO, PO_5 etwa 2 Aeq. betrugen. Beim Glühen schmilzt es unter Wasserverlust zu gewöhnlich metaphosphorsaurem Natron.

Mit den Lösungen der alkalischen Erden geben die löslichen Salze der Säure Niederschläge, die dem durch Weingeist präcipitirten Natronsalze sehr ähnlich sehen. Es sind in Wasser unlösliche, elastische Massen, die bei längerem Stehen saure Reaction annehmen und sich in gewöhnlich phosphorsaure Salze verwandeln.

Dieselbe Modification der Metaphosphorsäure läfst sich noch auf einem anderen Weg darstellen. Schmilzt man nämlich dimetaphosphorsaures Kupferoxyd mit mehr als seinem gleichen Aequivalent dimetaphosphorsaurem Natron zusammen, so kann man drei verschiedene Producte erhalten, je nach der Art der Abkühlung in sehr verschiedenem Verhältnifs. Das eine ist tri-

metaphosphorsaures Natron, welches sich durch Behandlung mit Wasser leicht ausziehen läfst; aufserdem bildet sich dimetaphosphorsaures Kupferoxyd und ein Doppelsalz von Kupferoxyd und Kali, welches die Tetrametaphosphorsäure genannte Säure enthält. Die beiden letzten Salze sind in Wasser unlöslich und lassen sich von einander nicht trennen. Verhindert man dagegen die Bildung von trimetaphosphorsaurem Natron, indem man zu der Mischung der beiden neutralen Salze vor dem Schmelzen etwa noch den vierten Theil der in ihnen schon enthaltenen Menge von Phosphorsäure zufügt und erhitzt die klare wässerige Lösung nach dem Abdampfen bis zu etwa 300°, so scheidet sich bei dieser Temperatur nur das Doppelsalz in ähnlicher Weise aus, wie bei dem dimetaphosphorsauren Kupferoxyd angeführt wurde. Dieses Doppelsalz liefert bei der Digestion mit Schwefelnatriumlösung, wobei die Umsetzung vollständig, aber schwierig vor sich geht, einen kautschukähnlichen Salzkuchen, welcher dieselben Eigenschaften besitzt, wie das aus dem Bleioxydsalz erhaltene Natronsalz, wonach nicht daran zu zweifeln ist, dafs bei angeführter Bereitung dieselbe Modification der Säure, wie bei dem Schmelzen mit Bleioxyd entstanden ist. Alle Verbindungen dieser Metaphosphorsäure, mit Ausnahme des erwähnten Kupferoxyd-Natrondoppelsalzes, liefsen sich nicht in zur Analyse geeigneter Form erhalten. Das Doppelsalz gab bei der Analyse 18,96 bis 18,42 pC. Kupferoxyd und hiernach besitzt es die empirische Formel : CuO, NaO, $2\ PO_5$.

Fleitmann verdoppelt diese Formel und betrachtet die in diesem Salz enthaltene Modification der Metaphosphorsäure als vierbasisch, indem er sich darauf stützt, dafs diese Säure verschieden sey von der Dimetaphosphorsäure, an deren Formel: $2\ HO$, $2\ PO_5$ nicht zu zweifeln sey, so dafs demnach obiger Analyse zufolge die neue Säure nur ein Multiplum von $2\ PO_5$ seyn könne, und zwar am wahrscheinlichsten $4\ PO_5$ enthalte.

Dieselbe Modification entsteht ferner beim Zusammen-

schmelzen von überschüssiger Phosphorsäure mit *Wismuthoxyd* oder *Kadmiumoxyd*. Im ersteren Falle erfolgt die krystallinische Ausscheidung beim langsamen Abkühlen bedeutend schwieriger und man mufs daher fortwährend umrühren. Beide Salze werden mit grofser Leichtigkeit von Schwefelnatrium zersetzt und liefern hierbei elastische Salzmassen.

Phosphorsäure und Silberoxyd schmelzen bei Ueberschufs ersterer mit grofser Leichtigkeit zu einem klaren Glase zusammen; aus der allmählig erkaltenden Masse scheidet sich nur schwierig ein krystallinisches Salz aus. Es sind kleine glänzende Krystallschüppchen, die in Wasser vollkommen unlöslich sind. Durch Umsetzung mit Schwefelnatrium, die mit grofser Leichtigkeit unter Wärmeentwickelung von statten geht, erhält man zerfliefsliches, gewöhnlich metaphosphorsaures Natron. Auf gleiche Weise wie das Silbersalz läfst sich eine krystallisirte Verbindung des Quecksilberoxyds mit Metaphosphorsäure erhalten, welche indessen noch schwieriger als die Silberverbindung krystallisirt und ebenfalls die gewöhnliche Metaphosphorsäure zu enthalten scheint. Quecksilberoxydul geht beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure unter Verflüchtigung von Quecksilber in Quecksilberoxyd über.

Fleitmann versuchte ferner den zwei noch übrigen Metaphosphorsäuren, nämlich der Säure in den unlöslichen metaphosphorsauren Alkalisalzen und der gewöhnlichen Metaphosphorsäure Graham's ihren Platz in dem System anzuweisen. Es blieben noch in dem von ihm aufgestellten Schema die Formeln : HO, PO_5; $5\,HO, 5\,PO_5$ und $6\,HO, 6\,PO_5$ übrig. Vor der Modification des *unlöslichen* metaphosphorsauren Natrons kennt man mit Bestimmtheit nur die drei Alkalisalze. Es wurde vergeblich versucht, durch Zusammenschmelzen von Phosphorsäure mit Kali und Natron Doppelsalze dieser Modification zu erhalten. Man erhält hierbei entweder kein unlösliches Salz oder nur höchst geringere Quantitäten davon, welche wahr-

scheinlich eine blofse Mischung des Kali- und Natronsalzes sind. Fleitmann vermuthet hiernach, dafs dieser Säure die Fähigkeit abgehe, Doppelverbindungen zu bilden und dafs also die rationelle Formel derselben : HO, PO_5 sey, er nennt sie defshalb *Monometaphosphorsäure.*

Auch für das gewöhnlichmetaphosphorsaure Natron liefs sich die rationelle Formel nicht mit Bestimmtheit ausfindig machen. Eine wässerige Lösung von gewöhnlich metaphosphorsaurem Natron mit Salmiak versetzt, giebt auf Zusatz von Weingeist einen syrupartigen Niederschlag, der durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Weingeist sich von Chlornatrium und Salmiak leicht befreien läfst. Dieser Niederschlag ist ein Doppelsalz von Natron und Ammoniak, aber in wechselnden Verhältnissen. Das Verhältnifs von Natron zu Ammoniak schwankte bei verschiedenen Bereitungen zwischen 1 : 1 und 1 : 5; nie enthält es mehr Ammoniak, als letzterem Verhältnifs entspricht. Versetzt man die wässerige Lösung dieses Salzes mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge von Chlorcalcium, so erhält man einen unlöslichen käsigen Niederschlag, ein Kalk-Ammoniumdoppelsalz, dessen Ammoniakgehalt bei mehreren Darstellungen ziemlich der Formel: 5 CaO, NH_4O, 6 PO_5 entsprach; bei anderen Bereitungen war derselbe gröfser.

Die wahrscheinlichste Formel dieser Säure scheint hiernach: 6 HO, 6 PO_5 zu seyn; Fleitmann nennt sie daher *Hexametaphosphorsäure.*

Wir geben zum Schlusse eine Zusammenstellung der Verhältnisse, unter welchen jede der verschiedenen Modificationen der Metaphosphorsäure ihre Entstehung nimmt.

Die *Mono*metaphosphorsäure bildet sich bei dem Zusammenschmelzen von Phosphorsäure mit den drei Alkalien. Mit Kali entsteht sie *immer*, wenn dessen Menge auf 1 Aeq. PO_5 weniger als 1 Aeq. beträgt. In Verbindung mit Ammoniumoxyd

wird sie beim Erhitzen von dimetaphosphorsaurem Ammoniumoxyd erhalten. Ihre Verbindung mit Natron entsteht nur unter gewissen Umständen. Die Dimetaphosphorsäure wird unter allen Umständen erzeugt, wenn Phosphorsäure mit einem gleichen Aequivalente (oder mit weniger) Kupferoxyd, Zinkoxyd oder Manganoxydul erhitzt wird.

Die *Tri*metaphosphorsäure bildet sich beim allmähligen Erkalten einer aus gleichen Aeq. Phosphorsäure und Natron zusammengeschmolzenen Mischung.

Die *Tetra*metaphosphorsäure entsteht durch die Einwirkung von Bleioxyd, Wismuthoxyd und Kadmiumoxyd, sowie einer Mischung gleicher Aeq. von Kupferoxyd und Natron.

Die *Hexa*metaphosphorsäure endlich wird beim Glühen von Phosphorsäurehydrat, beim raschen Abkühlen des geschmolzenen Natronsalzes, sowie durch Einwirkung des Silberoxyds erzeugt.

Die Entstehung irgend einer der fünf Modificationen ist durchaus gebunden an das Vorhandenseyn derjenigen Basen, welche im Vorhergehenden angeführt sind.

Ausgegeben den 13. April 1850.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXII. Bandes drittes Heft.

Unlösliche alkalihaltige Salze der gewöhnlichen Phosphorsäure.

Das phosphorsaure Magnesia-Ammoniak war bis jetzt das einzige bekannte Doppelsalz von phosphorsauren Erden und Alkalien, welches in Wasser unlöslich ist. H. Rose *) hat eine Reihe analoger Doppelsalze untersucht, welche statt Ammoniak, Kali oder Natron und statt Magnesia Kalk enthalten können. Diese Verbindungen entstehen, wenn phosphorsaure Erden (PO_5, 2 MO, HO) mit einem Aequivalent kohlensaurem Alkali so geglüht werden, dafs die Massen weder schmelzen, noch zusammensintern. Hierbei wird die Kohlensäure ausgetrieben und durch Wasser läfst sich das Alkali aus der entstandenen Verbindung nicht ausziehen. Es ist schwierig, diese Verbindungen rein darzustellen, da bei Ueberschufs von Alkali zum Theil kohlensaure Erden entstehen, welche beigemengt bleiben, bei Mangel an Alkali aber unverbundene pyrophosphorsaure Erde bleibt. Durch langes Auswaschen mit heifsem Wasser wird ein Theil des Alkali's entzogen und durch Wasser vertreten, so dafs die Verbindung PO_5, 2 MO, HO eingemengt ist.

Unter dem Mikroscope zeigten fast alle untersuchten Salze eine krystallinische Structur :

*) Pogg. Ann. Bd. LXXVII, S. 288.

Weber analysirte folgende Salze :

KO, 2 CaO, PO_5, enthielt Spuren von kohlens. Erden.

NaO, 2 CaO, PO_5.

KO, 2 SrO, PO_5.

NaO, 2 SrO, PO_5, enthielt HO, 2 SrO, PO_5 eingemengt.

KO, 2 BaO, PO_5, enthielt 3 BaO, PO_5 und HO, 2 BaO, PO_5.

NaO, 2 BaO, PO_5, enthielt HO, 2 BaO, PO_5.

KO, 2 MgO, PO_5, enthielt ebenfalls Wasser.

NaO, 2 MgO, PO_5, enthielt Wasser.

LiO, 2 CaO, PO_5.

Glüht man phosphorsaure Erden mit Chloralkalien, so wird bei Zutritt der feuchten Luft Salzsäure entwickelt und der Rückstand enthält ähnliche Verbindungen.

Aufser diesen Verbindungen vermuthet Rose die Existenz anderer, in Wasser löslichen, Verbindungen, welche auf 1 Aeq. der Erde 2 Aeq. Alkali enthalten. Glüht man nämlich pyrophosphorsaures Natron mit kohlensaurem Kalk schwach in diesem Verhältnifs, so löst sich bei der Behandlung mit Wasser phosphorsaure Kalkerde auf.

Verbindungen des Lithions mit der Phosphorsäure.

C. Rammelsberg *) hat die Verbindungen des Lithions mit der gewöhnlichen Phosphorsäure untersucht; es gelang ihm drei verschiedene Salze zu erhalten, deren eines als ein Doppelsalz der beiden anderen betrachtet werden kann.

Dreibasisch phosphorsaures Lithion, $3\,LiO, PO_5$, erhält man: 1) durch Zusatz von phosphorsaurem und reinem Ammoniak zu einer Auflösung von kohlensaurem Lithion in über-

*) Pogg. Ann. Bd. LXXVI, S. 261.

schüssiger Essigsäure, 2) durch Vermischen einer neutralen Lösung von essigsaurem, schwefelsaurem Lithion oder Chorlithium mit phosphorsaurem Ammoniak. Aus mäfsig concentrirten Lösungen setzt sich in beiden Fällen der Niederschlag erst nach einiger Zeit als krystallinisches Pulver ab. Die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Abdampfen noch eine nicht bedeutende Menge davon. Man erhält dasselbe Salz; 3) durch Zersetzen von kohlensaurem Lithion in kochendem Wasser mit Phosphorsäure bis zur sauren Reaction.

Das Salz löst sich in 833 Thln. Wasser von 15°. Beim Erhitzen verliert es Wasser, schmilzt nicht und sintert selbst bei Glühhitze kaum merklich zusammen. In Salpetersäure löst es sich leicht, schwerer in Essigsäure. Die Analyse, in welcher sowohl die Phosphorsäure als das Lithion bestimmt wurde, ergab, für das wasserfreie Salz berechnet, folgende Resultate :

	Aeq.	berechnet		gefunden				
PO_5	1	892,29	62,26	63,1	63,1	62,7	63,5	63,2
LiO	3	540,99	37,74	36,9	36,9	37,3	36,5	36,8
		1433,28	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Das krystallisirte Salz enthält nach der einen Bestimmung 1 Aeq. Krystallwasser, nach allen anderen nur ½ Aeq. Wasser, wovon bei 200° die Hälfte weggeht.

Doppelsalz von dreibasisch und zweibasisch phosphorsaurem Lithion : 3 LiO, PO_5 + 2 LiO, HO, PO_5 + 2 aq. Diese Verbindung wurde durch Vermischen einer Auflösung von Chorlithium mit phosphorsaurem und etwas freiem Ammoniak dargestellt. Nach kurzer Zeit schied sich ein krystallinisches Salz ab, welches kein Ammoniak enthielt. Dieses Salz löst sich in 200 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur; in verdünnten Säuren ist es ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen verliert es Wasser und sintert etwas zusammen. Die Analyse ergab :

Terpentinöl, Aether und Schwefelsäure und wird aus letzterer Lösung durch Wasser gefällt. Auf Zusatz von Brom entstehen anfangs gelbe Krystalle von Phosphorbromid (?), zuletzt aber eine Flüssigkeit, welche bei der Destillation unverändertes Oxybromid giebt. Chlor verdrängt das Brom aus der Verbindung. Die Analyse führte zu der Formel : $P\ Br_3\ O_2$.

Eine Schwefel und Brom enthaltende Phosphorverbindung stellte Gladstone durch Zusammenbringen von Phosphorbromid mit Schwefelwasserstoff dar. Nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs destillirte bei 200° eine farblose Flüssigkeit über, welche durch Wasser in Schwefel, Bromwasserstoff und phosphorige Säure zerlegt wurde. Die Analyse ergab 12,8—15,6 pC. Phosphor, 81,6 pC. Brom und 5,0—5,7 pC. Schwefel, welche Zahlen anzeigen, dafs die analysirte Substanz keine reine Verbindung war. Gladstone berechnet die Formel : $3\ P\ Br_3 + P\ S_3$.

Gladstone versuchte Verbindungen des Phosphors darzustellen, welche zugleich Brom und Chlor enthielten, doch ohne Erfolg. Bringt man Phosphorchlorür mit Brom zusammen, so entsteht keine Verbindung. Bromjod und Phosphorchlorür geben beim Vermischen Krystalle von Phosphorbromid und Chlorjod. Ebensowenig gelang es beim Zusammenbringen von Chlorwasserstoffsäure mit Phosphorbromid eine Vertretung von Brom durch Chlor zu bewirken. Quecksilberchlorid und Phosphorjodid gaben Phosphorchlorür, Jodquecksilber und freies Jod.

Verbindungen der Borsäure mit Bleioxyd.

Herapath *) theilt über diese Verbindungen Folgendes mit :

*) Phil. Magaz. V. 34, p. 375.

Neutrales borsaures Bleioxyd : $PbO, BO_3 + HO$, wird durch mehrstündige Digestion des aus Boraxlösung durch ein neutrales Bleisalz gefällten Niederschlags mit starkem Ammoniak erhalten. Auch durch Fällen von basisch essigsaurem Bleioxyd mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge von Boraxlösung, oder durch Uebersättigen der sauren Lösung eines der folgenden Salze, scheint es erhalten zu werden. Es stellt ein schweres, amorphes, in Wasser fast unlösliches Pulver dar. In verdünnter Salpetersäure ist es in der Kälte, in Essigsäure in der Wärme löslich. Es fängt bei 120° an Wasser zu verlieren, bei 260° wird es wasserfrei.

Anderthalb borsaures Bleioxyd : $2\,PbO, 3\,BO_3, 4$ aq. Dieses Salz wird durch Fällen einer kochenden Bleioxydlösung mit einem grofsen Ueberschufs von Boraxlösung erhalten. Es ist ein weifses, dem vorhergehenden ähnliches Pulver. Bei 176—200° verliert es 2 Aeq. Wasser.

Zweifach borsaures Bleioxyd : $PbO, 2\,BO_3 + 4$ aq. Wird durch Kochen der zwei vorhergehenden Salze mit einer concentrirten Borsäurelösung erhalten. Es ist ein leicht amorphes Pulver, das in der Rothglühhitze schwierig zu einer glasartigen Masse schmilzt. Nach dem Trocknen bei 200—230° enthält es noch 1 Aeq. Wasser.

Salpeter-borsaures Bleioxyd. Löst man eines der vorhergehenden Salze in Salpetersäure, dampft ab, bis auf der Oberfläche der Flüssigkeit Schüppchen sich abscheiden, und läfst hierauf erkalten, so scheiden sich unregelmäfsige, glänzende Krystalle aus; über 120° werden dieselben undurchsichtig. In der Rothglühhitze schmelzen sie unter Entwickelung von salpetriger Säure zu einem farblosen durchsichtigen Glas. Ihre Formel ist wahrscheinlich : $PbO, BO_3 + PbO, NO_5 +$ aq.

Borsaures Bleioxyd-Chlorblei. Eine heifse Boraxlösung mit einer heifsen, concentrirten Lösung von Chlorblei vermischt, scheidet diese Verbindung aus, welche noch warm abfiltrirt und

mit lauwarmem Wasser ausgewaschen wird. Unter dem Mikroscop erscheint sie in Form unregelmäfsiger Nadeln mit Perlmutterglanz. Kaltes Wasser zersetzt sie nicht; wohl aber siedendes allmählig. Bei 120—150° verliert sie 3,6 pC. Wasser und wird dadurch wasserfrei. Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Salz besafs die Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden	
HO	3,0	4,1	3,1
Cl	12,2	12,8	13,5
Pb_2	70,0	72,1	72,8
O	2,7	»	»
BO_3	12,1	»	»

seine Formel ist mithin : $PbO, BO_3 + Pb\,Cl + HO$.

Herapath konnte dieses Salz später nicht wieder erhalten.

Verbindungen von Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd.

Das Quecksilberchlorid geht bekanntlich mit Quecksilberoxyd Doppelverbindungen ein, welche man durch Zusammenbringen beider Körper in einem Lösungsmittel oder durch Behandlung von Quecksilberoxyd mit Chlor, oder endlich durch theilweises Fällen einer Quecksilberchloridverbindung mit Natron erhalten kann. Roucher*) ist durch eine ausführliche Untersuchung der beim Zusammenbringen von Quecksilberchlorid mit Quecksilberoxyd eintretenden Zersetzungen zu folgenden Schlüssen geführt worden :

1) Die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Quecksilberoxyd ist in der Wärme stets dieselbe, mag man letzteres in

*) Ann. Chim. et de Phys. 3me sér. XXVII, 353.

der rothen oder in der gelben Modification anwenden, einerlei in der wässerigen oder alkoholischen Lösung. Es entstehen nämlich zwei Verbindungen : die eine ist schwarz und unlöslich *) : Hg Cl + 2 HgO; die andere weifs und etwas löslich : 2 Hg Cl + HgO.

2) In der Kälte erhält man, je nachdem gelbes oder rothes Oxyd angewendet wird, verschiedene Verbindungen, ebenso entstehen bei dem rothen Oxyd andere Verbindungen in der alkoholischen Lösung als in der wässerigen. Das gelbe Oxyd liefert unter diesen Umständen immer Hg Cl + 3 HgO, von dem nämlichen Aussehen wie das angewandte Oxyd. Das rothe Oxyd giebt bei Ueberschufs von Quecksilberchlorid in beiden Lösungen schwarzes Oxychlorid, wie in der Wärme; bei Ueberschufs von Oxyd entsteht in der wässerigen Lösung eine Doppelverbindung Hg Cl + 6 HgO + HO, welche ein zeisiggelbes feines, unter dem Mikroscop in rhombischen Blättchen erscheinendes Pulver darstellt. Beim längeren Reiben des Gemenges von Oxyd und Chlorid mit Wasser entsteht ein schwarzer Körper, der durch die Formel Hg Cl + 4 HgO sich darstellen läfst.

In der kalten alkoholischen Lösung verändert Quecksilberchlorid überschüssiges rothes Oxyd äufserst langsam, so dafs selbst nach Monaten nur Gemenge erhalten werden.

Darstellung des reinen Kobaltoxyd's.

Louyet**) löst das unreine Kobaltoxyd, um es von Nickel und Eisen zu befreien, in Schwefelsäure auf, dampft ab und

*) Diese Verbindung wurde von Thaulow beschrieben (diese Annal. LII, 256).

**) Institut. XXI, 206.

erhitzt den Rückstand zum Rothglühen. Hierdurch wird, wie bekannt, das schwefelsaure Nickeloxyd zersetzt, das schwefelsaure Eisenoxyd aber nicht vollständig. Man löst den Rückstand in Wasser auf und fällt das Eisenoxyd kochend durch kohlensaures Natron, bis auch eine kleine Menge von Kobaltoxyd niedergeschlagen wurde. Die filtrirte Flüssigkeit ist jetzt frei von Eisen und liefert beim Fällen reines Kobaltoxyd. Man kann auch statt durch Kochen mit kohlensaurem Natron das Eisenoxyd abzuscheiden, Kobaltoxydhydrat zusetzen und längere Zeit kochen. Dieses scheidet das Eisenoxyd ab und wird statt dessen aufgelöst.

Dreifach chromsaures Kali.

F. Bothe *) hat das schon von Mitscherlich u. A. erwähnte dreifach chromsaure Kali näher beschrieben. Er löst zur Darstellung desselben doppelt chromsaures Kali unter Erwärmung bis auf ungefähr 60° in Salpetersäure von 1,21 spec. Gewicht, worauf beim Erkalten sich ein Haufwerk von Krystallen zweier Salze abscheidet, die sich auf mechanische Weise leicht trennen lassen. Das dreifach chromsaure Kali erscheint in perlglänzenden, tiefrothen Prismen des monoklinometrischen Systems; nach Naumann's Bestimmung ist in denselben das Verhältnifs der Hauptaxe zu Klinodiagonale, zu Orthodiagonale wie 0,985 : 1 : 2,370. Die Analyse ergab die chemische Formel $KO, 3\,Cr\,O_3$. Das Salz löst sich leicht in kaltem und heifsem Wasser, ohne sich beim Erkalten abzuscheiden. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle, ohne Wasser abzugeben und schmelzen bei 145—150°. An der Luft verlieren die Krystalle

*) Journ. für pract. Chemie XLVI, 184.

Glanz und Durchsichtigkeit und werden aufsen schwarz. Spec. Gewicht = 3,613.

Doppelsalze der Arseniksäure.

Die Arseniksäure bildet nach H. Rose *) ähnliche alkalihaltige, in Wasser unlösliche Doppelsalze wie die Phosphorsäure. (Vergl. S. 249). Glüht man die durch schwaches Erhitzen von arseniksaurem Magnesia - Ammoniak erhaltene arseniksaure Magnesia mit ihrem Aequivalent an kohlensaurem Kali oder Natron im Porcellantiegel, so läfst sich aus dem erhaltenen Producte durch kochendes Wasser nicht sämmtliches Alkali ausziehen. Bei Anwendung von kohlensaurem Kali wurde zwar der gröfste Theil des Alkali's entfernt, aber die mit kohlensaurem Natron erhaltene Masse hinterliefs nach dem Auskochen mit Wasser und Aussüfsen mit ammoniakhaltigem Wasser einen Rückstand, dessen Zusammensetzung *annähernd* der Formel : NaO, 2 MgO + $As\,O_5$ entsprach.

Verbindungen des Titans.

A. Demoly **) hat einige Verbindungen der zwei zuerst von H. Rose unterschiedenen Titansäuremodificationen beschrieben. Für die in Säuren (mit Ausnahme von concentrirter Schwefelsäure) unlösliche Modification schlägt Demoly den Namen *Metatitansäure* (entsprechend der Metazinnsäure) vor.

*) Pogg. Ann. LXXVII, 300.

**) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 325.

Demoly bestimmte den Wassergehalt der bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten *Titansäure* zu 26,1 pC., entsprechend der Formel : 3 TiO_2 + 5 HO (berechnet 25,4 pC.). Im leeren Raum oder bei 140° verliert diese Säure 3 Aeq. Wasser und hält nur 7,2 pC. zurück. Sie ist hierauf unlöslich in Säuren und gleicht ganz der *Metatitansäure.*

Die löslichen titansauren Salze krystallisiren leicht; sie werden aus ihrer wässerigen Lösung durch Alkohol, sowie auch durch Kali-, Natron-, oder Ammoniaksalze gefällt. Das aus Wasser krystallisirte *titansaure Kali* besitzt eine der Formel : TiO_2, KO + 4 HO entsprechende Zusammensetzung. Das durch Auflösen von Titansäurehydrat in Natron dargestellte weifse Salz besitzt nach wiederholter Krystallisation die Formel : TiO_2, NaO, 4 HO.

Metatitansäure. Die durch Kochen aus sauren Lösungen von Titansäure gefällte Metatitansäure ist ein Hydrat, welches, nachdem es im leeren Raum oder bei 140° so lange getrocknet worden ist, bis es an Gewicht nicht mehr abnimmt, beim weiteren Erhitzen noch 12,25 Wasser verliert, entsprechend der Formel : 3 TiO_2 + 2 HO.

Die metatitansauren Salze sind unlöslich und unkrystallisirbar. Das *Kalisalz* erhält man durch Fällen der salzsauren Lösung von Titansäure mit kohlensaurem Kali. Es besitzt die Formel: 3 TiO_2, KO + 2 HO. Bringt man dieses Salz mit concentrirter Salzsäure in Berührung, so verliert es die Hälfte seines Kaligehalts; der Rückstand besitzt die Formel : 6 TiO_2, KO + 2 HO.

In ähnlicher Weise stellte Demoly die Natron- und Barytsalze dar und fand ihre Zusammensetzung :

	Neutrales Salz	Saures Salz
Titansäure	82,21	89,57
Natron	17,79	10,43
	100,00	100,00.

	Neutrales Salz	Saures Salz
Titansäure	62,20	77,17
Baryt	37,80	22,17
	100,00	100,00.

Demoly schliefst aus diesen Versuchen, dafs die Metatitansäure die Formel: $Ti_3 O_6$ besitzt; sie unterscheidet sich also von der Titansäure dadurch, dafs sie eine andere Menge von Basis zur Neutralisation bedarf.

Titanchlorid. Läfst man Titanchlorid an einem feuchten Ort sich mit Wasserdampf sättigen, so gesteht dasselbe nach einiger Zeit zu einer gelatinösen Masse, welche sich auf Zusatz von mehr Wasser auflöst und durch geeignetes Abdampfen eine krystallinische Masse liefert, welche äufserst rasch Wasser aus der Luft anzieht. Die Analyse der durch Pressen zwischen Fliefspapier möglichst getrockneten Krystalle führte zu der Formel: $Ti Cl_2 + 5 HO$. Im leeren Raum über Schwefelsäure behielten die Krystalle nur 2 Aeq. Wasser zurück.

Aehnlich wie Zinnchlorid geht auch das Titanchlorid eine leichtkrystallisirbare Verbindung mit Aethyloxyd ein; dieselbe löst sich in überschüssigem Aether leicht auf und wird durch Wasser zerlegt. Die Formel derselben ist: $2 C_4 H_5 O, Ti Cl_2$. Eine Verbindung von Titanchlorid mit Alkohol wurde durch Vermischen beider Flüssigkeiten in einer abgekühlten Röhre als dicker, klarer Syrup erhalten. Beim Auflösen desselben in Alkohol und Verdunsten schiefsen leicht zerfliefsliche Krystalle an, welche durch Wasser zersetzt werden. Die Formel dieser Verbindung ist: $2 C_4 H_6 O_2 + Ti Cl_2$.

Darstellung einiger krystallisirten Mineralien.

Daubrée*) hat durch Zersetzung einiger flüchtigen Chloride durch Wasserdampf bei der Glühhitze Oxyde erhalten, welche mit den in der Natur vorkommenden die gröfste Aehnlichkeit besitzen.

Leitet man Zinnchlorid und Wasserdampf durch ein rothglühendes Porcellanrohr, so bekleidet sich dieses im Innern mit kleinen Krystallen von *Zinnoxyd*, welche farblos, diamantglänzend sind und Glas leicht ritzen. Die Krystallform dieses Zinnoxyds ist nicht die des natürlich vorkommenden Zinnoxyds, sondern die des Brookits. Das Zinnoxyd läfst sich also in den beiden Formen der Titansäure (als Rutil und Brookit) erhalten.

Titansäure, in gleicher Weise wie das Zinnoxyd dargestellt, bildet mikroscopische Krystalle, welche die Form des Brookits besitzen, mithin damit identisch sind.

Fluor- oder Chlorsilicium gaben bei ähnlicher Behandlung, besser noch in irdenen Retorten oder im Schmelztiegel bei Weifsglühhitze einen Absatz mit warzenförmiger Oberfläche, auf der man einzelne Flächen des Quarzes wieder erkannte.

Das Porcellanrohr war bei diesen Versuchen weifs glühend; die Krystalle setzten sich indessen an einer Stelle der Röhre aufserhalb des Ofens ab.

Daubrée schliefst aus diesen Versuchen, dafs die in Gängen vorkommenden Mineralien Rutil, Anatas, Eisenglanz etc. einer ähnlichen Zersetzung ihren Ursprung verdanken.

*) Compt. rend. XXIX, p. 227.

Anwendung des Platins in der Porcellanmalerei.

Gewöhnlich wendet man in der Porcellanmalerei zur Erzeugung der grauen Schmelzfarben ein Gemenge von Eisenoxyd und Kobaltoxyd, oder von Mangan- und Kobaltoxyd und Zinkoxyd an, die man mit etwa 3 Thln. eines Flusses vermengt. Diese Oxyde haben den Nachtheil, dafs, wenn sie mit dem gewöhnlichen Blau, Roth oder Orange zusammen angewandt werden, Mischungen entstehen, deren Farbe sich nur schwer vorausbestimmen läfst; aufserdem ändert sich die Farbe beim Einbrennen, so dafs der Maler nicht die Farbe vor sich hat, welche sein Gemälde später annehmen wird. Zur Vermeidung dieser Uebelstände wendet man zuweilen eine graue Farbe an, worin Iridiumsesquioxydul *) der wesentliche Bestandtheil ist. Salvétat **) benutzt statt dessen eine graue Schmelzfarbe, welche durch Vermischen von 1 Thl. Platin (durch Glühen von Platinsalmiak erhalten) mit 3 Thln. eines Flusses, der aus 1 Sand, 3 Mennige, ½ geschmolzenem Borax bereitet wird. Dieser Flufs nüancirt weder die Kobalt-, noch die Eisenschmelzfarben auf eine nachtheilige Weise und besitzt ferner vor und nach dem Einbrennen die gleiche Farbe. Vor dem Iridiumgrau besitzt er die Vortheile billiger und leichter darstellbar zu seyn. Er hat in der Porcellanmanufactur von Sèvres Eingang gefunden.

Zusammensetzung der anorganischen Bestandtheile der Knochen.

Es ist bekannt, dafs nach der Untersuchung von Berzelius die Knochen neben kohlensaurem Kalk und geringen

*) Vergl. diese Annalen Bd. LXIX, S. 107.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXV, p. 342.

Mengen von Fluorcalcium phosphorsauren Kalk enthalten sollen, welcher die Formel : 3 PO_5, 8 CaO besitze. Dieses Resultat, welches nicht durch directe Bestimmung von Phosphorsäure und Kalk hergeleitet worden war, wurde von vielen Chemikern in Zweifel gezogen. Heintz *) hat nun durch ausführliche Versuche gezeigt, dafs in der That der in den Knochen enthaltene phosphorsaure Kalk die Formel : PO_5, 3 CaO besitzt.

Die Methode, welche Heintz anwandte, ist folgende : Die von der Knochenhaut befreiten Knochen wurden, in linsengrofse Stücke zerschlagen, in einem leinenen Beutel zweimal 24 Stunden in destillirtes Wasser gelegt, hierauf gepreſst und bei 150° getrocknet. Sie liefsen sich im Stahlmörser nun leicht zerkleinern und bei 150° vollständig trocknen. In einer Portion wurde die Kohlensäuremenge durch Austreiben mittelst Salzsäure oder Phosphorsäure bestimmt; eine andere Portion wurde verkohlt, die Kohle mit Salzsäure ausgelaugt (was sich vollständig bewerkstelligen liefs, so dafs die Kohle beim Verbrennen keinen Rückstand gab) und der Auszug eingeengt. Endlich wurde derselbe mit kohlensaurem Natron gesättigt, zur Trockne gebracht und in der Platinschale geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde in Salzsäure gelöst, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und der Niederschlag in möglichst wenig Essigsäure gelöst. (Zuweilen blieb hierbei ein Rückstand, der frei von Eisen war, und nach dem Glühen PO_5, 2 CaO hinterliefs). Die Lösung wurde mit oxalsaurem Kali gefällt und der Niederschlag nach dem Glühen als kohlensaurer Kalk berechnet. Die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt und hierdurch die in den Knochen enthaltene Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia erhalten. In dem Filtrat wurde endlich die übrige Phosphorsäure durch schwefelsaure Magnesia und Ammoniak gefällt.

*) Pogg. Ann. Bd. LXXVII, S. 267.

Directe Prüfungen zeigten die Abwesenheit von Chlormetallen und schwefelsauren Salzen in der Knochenkohle. Die Menge des Fluors wurde nur einmal bestimmt (Menschenknochen zu 2,97 pC.), und zwar nach dem Verfahren von Fresenius *), mit geringer Abänderung. In den übrigen Fällen wurde der übrig bleibende Theil des Kalks, nachdem die gefundenen Mengen von Kohlensäure und Phosphorsäure als PO_5, 3 CaO, PO_5, 3 MgO und CO_2, CaO berechnet waren, als Fluorcalcium angenommen.

Die Resultate sind folgende, berechnet auf 100 Thle. feuerbeständige Bestandtheile :

	Ochsenknochen	Hammelknochen	Menschenknochen I.	Menschenknochen II.
CaO, CO_2	10,07	9,42	9,06	9,19
3 MgO, PO_5	2,98	2,15	1,75	1,74
3 CaO, PO_5	83,07	84,39	85,62	85,85
Ca Fl	3,88	4,05	3,57	3,24
	100	100	100	100.
Organische Substanz in 100 (Verlust)	30,58	26,54	30,47	31,11.

Ochsen- und Hammelknochen waren dem compactesten Theil vom Femur, die Menschenknochen dem mittleren, festeren Theil des Oberschenkelknoches einer an Typhus abdominalis gestorbenen Frau entnommen.

---

c. Organische Verbindungen.

Basisches Cyanblei.

Erlenmeyer **) hat den, auf Zusatz einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge von Ammoniak zu einer Mischung

*) In dessen Anleitung zur quantitat. chem. Analyse S. 282.

**) Journ. für pract. Chemie XLVIII, 356.

von Blausäure mit Bleiessig entstehenden weifsen Niederschlag untersucht. Derselbe wurde in einem verschlossenen Kolben durch Decantiren ausgewaschen, wobei er eine gelbweifse Farbe annahm, und endlich neben Schwefelsäure und Kalk getrocknet. Er roch fortwährend nach Blausäure und wurde, als er an Gewicht nicht mehr abnahm, analysirt. Durch Verbrennen mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd wurde der Kohlenstoffgehalt und durch Verglimmen an der Luft der Bleigehalt bestimmt. Erlenmeyer giebt nicht an, wieviel Wasser bei diesen Verbrennungen erhalten wurde; nach Kugler *) enthält der auf diese Weise erhaltene Niederschlag etwa 0,2 pC. Wasserstoff.

Erlenmeyer leitet aus seinen Analysen die Formel: 2 PbO, Pb Cy ab:

	berechnet	gefunden in 3 Bereitungen		
Pb_3	88,11	88,10	88,09	88,08
C_2	3,39	3,34	3,34	3,36
N	3,96	3,90	3,90	3,92
O_2	4,53	4,56	4,57	„

Erlenmeyer theilt noch mit, dafs entgegen den Angaben verschiedener Chemiker Blausäure weder mit Bleizucker, noch mit salpetersaurem Bleioxyd einen Niederschlag gebe.

Ferridcyankalium - Natrium.

Läfst man die gemengten Lösungen von Ferridcyankalium und Ferridcyannatrium freiwillig verdunsten, so scheiden sich nach Laurent **) schöne, kubische Krystalle von granatrother

*) Diese Annalen Bd. LXVI, S. 63.

**) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 324.

Farbe aus, welche die Formel: $C_{24}\ N_{12}\ Fe_4 + K_3,\ Na_8$ besitzen. Beim Erhitzen zerfallen sie unter Verknisterung, ohne Wasser zu verlieren. Bei einer anderen Bereitung erhielt Laurent sechsseitige Prismen von etwa 120° von dunkelbrauner Farbe und beträchtlicher Gröfse. Sie decrepitiren beim Erhitzen unter Wasserverlust; bei 100° geben sie kein Wasser ab; ihre Formel ist: $C_{24}\ N_{12}\ Fe_4 + K_3,\ Na_8 + 12$ aq.

Ameisensäure in Brennnesseln.

Fr. Will hat vor einiger Zeit ermittelt, dafs die, Hautentzündung erregende Flüssigkeit in den Haaren der sogenannten Processionsraupe, sowie in den Giftorganen einiger Insecten Ameisensäure ist. Gorup-Besanez *) hat nun gefunden, dafs die Brennnesseln (Urtica urens und dioïca) gleichfalls freie Ameisensäure enthalten. Durch Destillation der frischen Pflanzen (5 Pfd.), mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure, stellte er nach Sättigung des Destillats mit kohlensaurem Natron und abermaliger Destillation mit Schwefelsäure ein Kalksalz der Säure dar, welches durch Reactionen als ameisensaurer Kalk erkannt wurde.

Baldriansäure aus Safflor.

Die Menge des Carthamins in dem Safflor wechselt nach den Bestimmungen von Salvétat **) zwischen 0,3 und 0,6 pC.

*) Journ. f. pract. Chem. Bd. XLVIII, S. 191.

**) Ann. de Chim. et de Phys. T. XXV, p. 337.

Aufserdem enthält der Safflor 1,7—8 pC. Eiweifs, 38—56 pC. Pflanzenfaser und wechselnde Mengen von gelbem Farbstoff, Aschenbestandtheilen u. s. w. Salvétat hatte Gelegenheit, eine Safflorprobe zu untersuchen, welche einen übeln Geruch besafs und von einem Fabrikanten bei gewöhnlicher Behandlung erhalten war. (Vermuthlich hatte ein Fäulnifsprocefs stattgefunden). Durch Destillation mit Schwefelsäure wurde eine flüchtige Säure daraus erhalten, welche alle Eigenschaften der Baldriansäure besafs und bei der Analyse die Zusammensetzung dieser Säure gab. Salvétat versuchte vergeblich diese Säure aus Carthamin darzustellen.

Neue fette Säure aus dem Oel von Bassia latifolia.

In der Reihe der flüchtigen Säuren, deren allgemeine Formel : $C_{2n} H_{2n} O_4$ ist, sind alle Glieder von $n = 1$ bis $n = 17$ einigermafsen wenigstens bekannt, wenn gleich manche derselben nur sehr oberflächlich untersucht wurden. Von der Margarinsäure an aufwärts sind aber noch grofse Lücken vorhanden und nur einzelne Glieder, wie die Behensäure von Völker ($C_{44} H_{44} O_4$) und die von Brodie studirten Säuren der Wachsarten vollständig characterisirt. Es läfst sich indessen erwarten, dafs ein fortgesetztes Studium der verschiedenen Fette uns mit den noch fehlenden Säuren bekannt machen wird.

T. F. Hardwick *) hat bei der Untersuchung des Oeles von Bassia latifolia — ein am Himalaya wachsender Baum, dessen Samen beim Auspressen ein in jenen Gegenden häufig angewandtes Oel geben — eine neue Säure dieser Reihe aufgefunden, welche er *Bassinsäure* nennt.

*) Quarterly Journ. Chem. Soc. London VII, 231.

Bassiaöl ist gewöhnlich gelblich gefärbt, wird aber am Licht farblos; es besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch; bei gewöhnlicher Temperatur hat es Butterconsistenz und ein spec. Gew. = 0,958, wird bei 40° weich und ist bei 27—30° vollkommen flüssig. Alkohol von 0,840 hat kaum eine Wirkung auf das Oel; wasserfreier Alkohol löst wenig davon auf. Es liefert bei der Verseifung neben Bassinsäure viel Oelsäure und noch eine andere feste Säure, sowie auch Glycerin.

Die durch Verseifen und Ausscheidung mittelst Weinsäure erhaltene Säure wurde ausgepreſst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt; sie zeigte einen Schmelzpunct von 57°,2 C. Durch wiederholte Krystallisation aus Aether lieſs sich aber eine andere Säure davon trennen und die hierdurch im reinen Zustand erhaltene Bassinsäure schmolz bei 70°,5. Diese Säure stellt eine weiſse, krystallinische, vollkommen geschmacklose und geruchlose Substanz dar, welche sich nicht fettig anfühlt. Ihre Zusammensetzung ist :

	berechnet	gefunden	
C_{36}	76,06	76,04	76,22
H_{36}	12,78	12,80	12,92
O_4	11,26	11,16	10,86
	100,00	100,00	100,00.

Die Bassinsäure läſst sich ohne Zersetzung verflüchtigen; wenn man die Destillation in einem Metallbad vornimmt, wird nur ein sehr kleiner Theil zersetzt.

Bassinsaures Kali wird aus der alkoholischen Lösung als weiſses Pulver erhalten, das sich seifenartig anfühlt; mit Wasser bildet es eine gallertartige Masse, löst sich aber sowohl in Alkohol als in Aether-Weingeist. Beim Abkühlen dieser warmen Lösungen krystallisirt es in feinen, seideglänzenden Nadeln.

Bassinsaures Natron hat ganz das seifenartige Ansehen; es wird von kaltem Wasser nicht und von warmem nur schwierig

gelöst. Aus kochendem Alkohol scheidet es sich als gallertartige Masse aus.

Bassinsaures Silberoxyd. Vermischt man eine alkoholische Lösung von bassinsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich das Silbersalz als käseartige Masse aus. Getrocknet ist es sehr leicht und voluminös, unkrystallinisch; am Licht schwärzt es sich allmählig. Die Analyse ergab :

	berechnet	gefunden		
C_{36}	55,24	54,72	54,74	55,00
H_{35}	8,95	9,16	9,01	9,09
O_4	8,19	»	»	»
Ag	27,62	27,56	27,67	»
	100,00.			

Bassinsaurer Baryt. Durch Eintropfen von Chlorbarium in eine alkoholische Lösung von bassinsaurem Kali wird er als weifses, glänzendes, halbkrystallinisches Pulver erhalten; in Alkohol sowohl, als in Aether ist es unlöslich. Es gab bei der Analyse :

	berechnet	gefunden	
C_{36}	61,36	61,00	61,07
H_{35}	9,94	9,78	10,02
O_3	6,83	»	»
BaO	21,87	22,07	22,21
	100,00	100,00	100,00.

Das Bleisalz dieser Säure gleicht vollkommen den Bleisalzen der übrigen fetten Säuren.

Chlorbassinsäure. Behandelt man Bassinsäure bei 100° in einem Strom trocknen Chlorgases, so wird die anfangs geschmolzene Säure allmählig dickflüssiger, zuletzt fest und harzartig. Es entsteht hierbei eine gechlorte Bassinsäure, welche mit Blei und Baryt in Wasser unlösliche Salze und mit Kali eine seifenartige, amorphe Verbindung eingeht, welche auch aus der

alkoholischen Lösung nicht in Krystallen erhalten werden konnte. Die Analyse ergab für diese Säure folgende Zusammensetzung:

	berechnet	gefunden	
C_{36}	34,06	34,56	34,19
H_{26}	4,10	4,38	4,36
Cl_{10}	56,78	57,16	„
O_4	5,06	„	„
	100,00.		

Die ätherischen Lösungen, aus welchen die Bassinsäure auskrystallisirt war, enthielten neben etwas Oelsäure, noch andere flüchtige, fette Säuren, welche sich nur schwierig in reinem Zustande darstellen liefsen. Um die Oelsäure zu entfernen, wurde der Rückstand vorsichtig im Metallbade destillirt und das Destillat durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Die hierdurch erhaltene fette Säure schmolz bei 55°,5 bis 56°,6; sie bildete mit den verschiedenen Metalloxyden Salze, welche im Allgemeinen mit denen der Bassinsäure Aehnlichkeit besafsen. Beim Schmelzen der Säure in dünner Schichte auf Glas erstarrte sie beim Erkalten in concentrischen Ringen. Die Analyse der Säure ergab:

	berechnet	gefunden	
C_{32}	75,00	74,44	74,61
H_{32}	12,50	12,65	12,65
O_4	12,50	12,91	12,74
	100,00	100,00	100,00.

Die Zusammensetzung des Silbersalzes ergab sich:

	berechnet	gefunden	
C_{32}	52,89	53,77	53,54
H_{31}	8,54	8,75	8,74
O_4	8,87	„	„
Ag	29,70	29,08	29,29
	100,00.		

Diese Analysen des Silbersalzes weichen zu sehr von der Zusammensetzung des palmitinsauren Silberoxyds ab, als dafs man die Säure für Palmitinsäure halten könnte, womit auch der Schmelzpunct nicht in Uebereinstimmung steht. Hardwick vermuthet daher, dafs eine Säure von niedrigerem Aequivalent, vielleicht C_{30} H_{30} O_4, vermengt mit Bassinsäure vorhanden war.

Zusammensetzung der Talgsäure.

Laurent und Gerhardt *) haben die Talgsäure und das Silbersalz dieser Säure einer wiederholten Analyse unterworfen; ihre Resultate weichen nicht merklich von denen ab, welche Redtenbacher und Stenhouse erhielten; sie berechnen aber aus denselben eine andere Formel, nämlich: C_{34} H_{33} O_3, HO. Die Talgsäure wird hiernach mit der Margarinsäure isomer, oder sie bildet eine Modification dieser Säure.

Die zu den Analysen dienende Talgsäure war in 4 verschiedenen Bereitungen dargestellt: I war aus einer Fabrik bezogen und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, bis sie den Schmelzpunct 70° zeigte; II war von Hrn. Péligot aus Wien mitgebracht und zweimal umkrystallisirt worden, bis sie bei 70° schmolz; III eine von Hrn. Payen dargestellte, genau bei 70° schmelzende Säure, IV war durch Destillation der vereinigten drei vorhergehenden Säuren und einmalige Umkrystallisation gewonnen; ihr Schmelzpunct war 70°.

Die Analysen, zu welchen 400—500 Milligramme der Säure verwendet wurden, ergaben:

*) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 337.

	I.			II.		III.	IV.
Kohlenst.	75,41	75,40	75,54	75,60	75,49	75,55	75,60
Wasserst.	12,53	12,55	12,59	12,55	12,55	12,55	12,61
Sauerstoff	12,06	12,05	11,87	11,85	11,96	11,90	11,79
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

In früheren Analysen war erhalten worden :

	Chevreul	Redtenbacher	Stenhouse	Erdmann
Kohlenstoff	76,4	75,3—75,8	75,5—75,8	76,3—76,7
Wasserstoff	12,4	12,6—13,1	12,7—12,9	12,8.

Die Formel der Margarinsäure verlangt :

C_{34}	204	75,55
H_{34}	34	12,56
O_4	32	11,89
	270	100,00.

Die Analyse des talgsauren Silberoxyds ergab in 100 Thln.:

	nicht destillirte Säure		destillirte Säure		Redtenbacher
Silber	28,75	28,52	28,66	28,61	28,4—28,7.

Die Formel : $C_{34}\ H_{33}\ O_3$, AgO verlangt 28,64 pC. Silber.

Laurent und Gerhardt bemerken ferner, dafs die Talgsäure unverändert überdestillirt werden kann, wenn man nur 15—20 Gramme zum Versuch anwendet und die Operation unterbricht, sobald die letzten Antheile eine schwach braune Färbung annehmen.

Zusammensetzung der Shea-Butter und des chinesischen vegetabilischen Talgs.

R. D. Thomson und E. T. Wood *) haben die Shea-Butter, ein im westlichen Afrika sehr häufiges vegetabilisches

*) Phil. Magaz. V. 34, p. 350.

Ersatzmittel der Kuhbutter, untersucht. Dieselbe stellt ein Fett von weifser Farbe, mit einem Stich in's Grünliche dar. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es fest; bei 35° C. besitzt es Butterconsistenz und bei 43° stellt es ein klares farbloses Oel dar. In kochendem Alkohol löst sich der gröfste Theil auf und scheidet sich beim Erkalten in Krystallnadeln ab. In kaltem Aether löst es sich und krystallisirt beim Verdunsten. Die durch Verseifung des Oels gewonnene Säure stellte nach 5—6maliger Krystallisation perlglänzende Schuppen dar, die bei 61° schmolzen. Es ist diese Säure also Margarinsäure, womit auch die Analyse des Silbersalzes übereinstimmt. Dieses gab nämlich in 100 Thln.:

Silberoxyd	30,2	30,2	30,2	29,6	29,3
Kohlenstoff	54,7	54,9	54,5	„	„
Wasserstoff	8,9	8,8	9,2	„	„
Sauerstoff	6,2	6,1	6,9	„	„

Chinesischer Pflanzen-Talg. Dieses von den Samen von Stillingia sebifera abstammende Fett wird in China häufig zur Anfertigung von Lichtern benutzt. Es stellt ein weifses, festes Fett mit einem grünlichen Schein dar. Es schmilzt bei 27° C. Die durch Verseifen dargestellte Säure lieferte ein Silbersalz, worin 30,0 pC. Silberoxyd. Die Säure war nicht ganz rein; sie wurde bei 61° weich, aber erst bei 68° flüssig; sie enthielt daher offenbar Talgsäure neben Margarinsäure.

Nitroverbindungen der Benzoëreihe und ihre Abkömmlinge.

Chancel *) hat durch Einwirkung von Schwefelammonium auf das von Field **) entdeckte Nitrobenzamid eine organi-

*) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 177.

**) Diese Annalen Bd. LXV, S. 55.

sche Basis erhalten, welche mit dem von Hofmann *) dargestellte Carbanilamid isomer ist.

Chancel stellte das Nitrobenzamid durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether der Nitrobenzoësäure dar, welchen letzteren man leicht durch Einleiten von Salzsäure in eine kochende alkoholische Lösung von Nitrobenzoësäure und Destillation der Flüssigkeit in Krystallen erhält. Der Nitrobenzoëäther ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether, besonders in der Wärme. Er krystallisirt sehr leicht in geraden Prismen mit schiefer Basis; die Krystalle sind durchsichtig, farblos und glänzend; sie besitzen einen angenehmen, aromatischen Geruch, der an Erdbeeren erinnert; ihr Geschmack ist erfrischend und schwach bitter. Sie schmelzen bei 42° und sieden bei etwa 298°. Die Formel des Nitrobenzoëäthers ist: $C_{18} H_9 NO_8 = C_{14} H_4 (NO_4) O_3 + C_4 H_5 O$. Durch kaustisches Kali wird er leicht in nitrobenzoësaures Kali und in Alkohol zerlegt.

Chancel stellte auch das *nitrobenzoësaure Methyloxyd* nach einem ganz ähnlichen Verfahren dar. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas löslicher in Holzgeist. Beim Abdampfen seiner Lösungen scheidet es sich in kleinen, weifsen, fast undurchsichtigen Krystallen aus, welche eine der vorhergehenden Verbindung ähnliche Form besitzen. Es besitzt einen schwach aromatischen Geruch und einen erfrischenden Geschmack, schmilzt bei 70° und siedet bei 279°.

Löst man Nitrobenzoëäther in viel Alkohol auf und setzt soviel wässeriges Ammoniak zu, dafs noch keine Trübung entsteht, so verwandelt sich derselbe allmählig in *Nitrobenzamid*. Nach 8—10 Tagen ist diese Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur vollendet, schneller aber bei gelinder Wärme. Wenn

*) Diese Annalen Bd. LXX, S. 130.

eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von viel Wasser nicht mehr getrübt wird, dampft man im Wasserbad ab; beim Erkalten gesteht das Nitrobenzamid zu einer krystallinischen Masse, welche man durch Umkrystallisiren aus Aether-Weingeist reinigt.

Löst man Nitrobenzamid in kochendem Wasser und setzt eine hinreichende Menge von Schwefelammonium zu, so scheidet sich beim Erkalten kein Nitrobenzamid mehr ab; man läfst 24 Stunden lang stehen und giefst hierauf die klare Flüssigkeit von dem Schwefelabsatz ab und verdampft sie im Wasserbad. Der flüssige Rückstand wird in kochendem Wasser wieder aufgenommen und durch Filtration von beigemengtem Schwefel befreit. Beim freiwilligen Verdunsten giebt diese Lösung schöne Krystalle der neuen Basis, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle besitzen die Formel : $C_{14}\ H_8\ N_2\ O_2 + 2$ aq. Sie verlieren bei 100—120° 2 Aeq. Krystallwasser (gef. 11,6 pC.). Die Zusammensetzung dieses Körpers ist :

	Krystallisirt :				Getrocknet :			
	berechnet	gefunden			berechnet	gefunden	
C_{14}	54,54	54,1	54,5	C_{14}	61,76	61,5	61,6
H_{10}	6,50	6,6	6,7	H_8	5,88	5,9	5,9
N_2	18,18	18,3	„	N_2	20,59	20,7	20,8
O_4	20,78	„	„	O_2	11,77	„	„
	100,00				100,00.		

Chancel nennt diese Basis *Carbanilamid*; wir wollen sie *Anilaminharnstoff* nennen, da Hofmann den durch Einwirkung von Cyansäure oder von Chlorcyan auf Anilin erhaltenen indifferenten Stoff mit dem Namen Carbanilamid bezeichnet hat. Der Anilaminharnstoff ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich; die alkoholische und die ätherische Lösung nehmen an der Luft ziemlich schnell eine tiefrothe Färbung an; in wässeriger Lösung verändert sich dieser Körper nicht, und beim freiwilligen Verdunsten erhält man schöne, abgeplattete, durchsichtige Prismen,

von schwach gelblicher Farbe. Sie sind geruchlos, von erfrischendem, wenig bitterem Geschmack; sie schmelzen bei 72°, verlieren das Wasser aber erst in höherer Temperatur. Nach dem Trocknen schmilzt die Verbindung über 100° und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In höherer Temperatur wird sie unter Hinterlassung eines beträchtlichen kohligen Rückstandes zerstört. Die Bildung dieses Stoffes wird durch folgende Gleichung dargestellt :

$$\underbrace{C_{14}H_6N(NO_4)}_{\text{Nitrobenzamid.}}O_2 + 6\,HS = \underbrace{C_{14}H_8N_2O_2}_{\text{Anilaminharnstoff.}} + 4\,HO + 6\,S.$$

Erwärmt man den Anilaminharnstoff mit Kalikalk, so entweicht bei wenig erhöhter Temperatur die Hälfte des Stickstoffgehalts in der Form von Ammoniak, (Chancel erhielt bei einer Bestimmung 11,0 pC. Ammoniak), verstärkt man hierauf die Hitze, so tritt nur Anilin, ohne Ammoniak auf. Diese Zersetzung läfst sich darstellen durch :

$$C_{14}H_8N_2O_2 + 2\,KO,\,HO = 2\,CO_2,\,KO + C_{12}H_7N + H_3N.$$

Die von Chancel beobachteten Erscheinungen zeigen indessen, dafs man bei der Zersetzung zwei Abschnitte unterscheiden mufs, welche sich in folgender Weise darstellen lassen: Erster Abschnitt: $C_{14}H_8N_2O_2 + KO,HO = H_3N + C_{14}H_6NO_3,KO$. Zweiter Abschn.: $C_{14}H_6NO_3,KO + KO,\,HO = C_{12}H_7N + 2CO_2,KO$.

Das in dem ersten Abschnitte auftretende Kalisalz ist anthranilsaures Kali oder eine isomere Verbindung, welche Chancel genauer untersuchen will. Das Carbanilamid von Hofmann liefert mit Kalihydrat gleichfalls Ammoniak, Anilin und kohlensaures Kali; doch wurden bei der Reaction nicht zwei verschiedene Abschnitte beobachtet.

Gieſst man concentrirte Schwefelsäure auf den Anilaminharnstoff; so wird dieser unter Entwickelung von Kohlensäure in *Sulfanilsäure* und schwefelsaures Ammoniak verwandelt :

$$C_{14}H_8N_2O_2 + 3\,SO_3,HO = 2\,CO_2 + C_{12}H_7N,2\,SO_3 + H_3N,SO_4H.$$

Das Carbanilamid erleidet unter diesen Umständen die nämliche Zersetzung.

Die Beziehungen dieses Stoffes und des Flavins (Anilinharnstoff) lassen sich in folgender Weise darstellen:

Harnstoff . . . . . $N H_2, N H_2, C_2 O_2$

Anilaminharnstoff . . $C_{12} H_6 N, N H_2, C_2 O_2$

Flavin (Anilinharnstoff) $C_{12} H_6 N, C_{12} H_6 N, C_2 O_2$

Salpetersaurer Anilaminharnstoff ist in Wasser sehr wenig löslich und scheidet sich in krystallinischen Krusten oder in kleinen warzenförmigen Gruppirungen ab. Chancel fand seine Zusammensetzung: $C_{14} H_8 N_2 O_2, NO_6 H$.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	42,2	42,1
Wasserstoff	4,5	4,7.

Salpetersaures Silberoxyd-Anilaminharnstoff erhält man beim Vermischen der kochenden Lösungen beider Stoffe, nach dem Erkalten in Nadeln, die sich am Lichte schnell schwärzen. Einer Silberbestimmung zufolge, welche 35,7 pC. Silber gab, ist die Formel der Verbindung: $C_{14} H_8 N_2 O_2 + Ag O, NO_5$. (Berechnet 35,3 pC. Silber.)

Salzsaurer Anilaminharnstoff krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen strahlenförmig gruppirten Nadeln, deren Formel: $C_{14} H_8 N_2 O_2, Cl H$ ist. Chancel fand darin:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	48,7	48,3
Wasserstoff	5,2	5,5.

Oxalsaurer Anilaminharnstoff krystallisirt schlecht in seideglänzenden Warzen.

Mit *Sublimatlösung* giebt die Basis eine unlösliche krystallinische Doppelverbindung.

Anilaminharnstoff-Platinchlorid. Eine kochende Lösung der Basis giebt, mit überschüssiger Salzsäure und Platinchlorid versetzt, beim Erkalten lange, orangenfarbene Nadeln des Platindoppelsalzes, von der Formel: $C_{14} H_8 N_2 O_2 + H Cl, Pt Cl_2$.

	berechnet	gefunden	
C_{14}	24,4	24,3	24,5
H_6	2,6	2,7	2,7
N_2	8,1	8,2	»
O_2	4,7	»	»
Cl_3	31,4	»	»
Pt	28,8	28,7	28,8
	100,0.		

Chancel will noch weitere Verbindungen dieser Basis untersuchen.

Trockne Destillation des benzoësauren Kalks.

Chancel *) hat bei der Untersuchung der, bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kalks auftretenden Producte Resultate erhalten, welche von denen Péligot's einigermafsen abweichen. Chancel bemerkte zuerst, dafs hierbei brennbare Gase in grofser Menge auftreten und diefs veranlafste ihn zur näheren Untersuchung der Reaction. Der vom Krystallwasser befreite benzoësaure Kalk zersetzt sich bei einer dem Rothglühen nahen Temperatur vollständig und man erhält als Destillat eine braune, schwere Flüssigkeit. Im Wasserbad konnte eine kleine Menge von Benzol abdestillirt werden; beim Abkühlen auf — 20° krystallisirte Nichts aus. Da Chancel durch fractionirte Destillation die verschiedenen in dem Gemenge enthaltenen Körper nicht trennen konnte, so behandelte er sie mit concentrirter Salpetersäure, wobei eine lebhafte Entwickelung rother Dämpfe eintrat; beim Abdampfen blieb eine braune, zähe Masse, welche

*) Compt. rend. des trav. de Chim. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 87.

in einer Mischung von Alkohol und Aether aufgelöst und mit Schwefelammonium versetzt wurde. Nach einiger Zeit war die Flüssigkeit mit prachtvollen goldgelben Nadeln erfüllt. Diese Substanz ist nicht durch die Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelammonium entstanden; sie findet sich als solche in dem Destillate und kann auch durch Auflösen des letzteren in concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von soviel Wasser, dafs milchige Trübung eintritt, nach längerem Stehen erhalten werden; auch beim Stehenlassen des Destillats in verschlossenen Gefäfsen scheidet sich nach einigen Wochen derselbe Körper in unreinem Zustande ab und kann durch Pressen zwischen Papier und Auflösen in Aether-Weingeist rein erhalten werden. Dieser Körper, welchen Chancel Benzophenon nennt, besitzt die Formel: C_{13} H_5 O oder C_{26} H_{10} O_2; er ist also mit dem von Péligot dargestellten Benzon isomer. Mit Kali-Kalk einer Temperatur von etwa 260° ausgesetzt, liefert er benzoësauren Kalk und reines Benzol:

$$C_{26}\ H_{10}\ O_2 + KO,\ HO = \underbrace{C_{14}\ H_5\ O_3,\ KO}_{\text{Benzoës. Kali.}} + \underbrace{C_{12}\ H_6}_{\text{Benzol.}}.$$

Das Benzophenon ist in Wasser unlöslich, ziemlich löslich in Alkohol und leicht löslich in Aether. Beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Aetherweingeist wird es in schwach bernsteingelb gefärbten rechtwinkligen Prismen mit schiefer Basis erhalten. Es schmilzt bei 46° und erstarrt beim Erkalten erst, wenn man es bewegt. Es siedet bei 315° ohne Zersetzung; sein Dampf brennt mit leuchtender Flamme. Es besitzt einen entschieden ätherartigen, angenehmen, dem des Benzoëäthers einigermafsen ähnlichen Geruch. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es in der Kälte ohne Zersetzung auf und ein Zusatz von Wasser scheidet es wieder ab. Rauchende Salpetersäure greift es in der Wärme an und verwandelt es in ein dickes Oel, welches sich in Aether löst, aber sehr bald als schwach gelbes, krystallinisches Pulver wieder abgeschieden wird. Diesen Körper

nennt Chancel *Binitrobenzophenon* C_{26} H_8 (N_2 O_8) O_2. Behandelt man diesen Körper mit Schwefelammonium, Alkohol und Aether, so scheiden sich Nadeln einer organischen Basis ab, welche schon vor einiger Zeit von Chancel und Laurent*) unter dem Namen *Flavin* beschrieben wurde. Letzteres wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und diese Operation wiederholt. Das Flavin stellt schöne, farblose oder blafsgelbe Nadeln dar, die fast unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert es ein Oel von basischen Eigenschaften. Laurent und Chancel geben dem Flavin die Formel: C_{26} H_{12} N_2 O_2, 1 Aeq. desselben mufs indessen durch: C_{13} H_6 N O dargestellt werden. Folgende Gleichung drückt die Entstehung desselben aus: C_{26} H_8 (N_2 O_8) O_2 + 12 SH = C_{26} H_{12} N_2 O_2 + 8 HO + 12 S. Das Flavin kann nach Chancel als Anilinharnstoff betrachtet werden.

Das *salzsaure Flavin* ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in länglichen Blättchen; in Alkohol ist es weniger löslich. Bei der Destillation wird es unter Hinterlassung von Kohle und unter Bildung eines weifsen, pulverförmigen Sublimates zersetzt. Beim Vermischen der Lösung dieses Salzes mit Platinchlorid scheidet sich das Platindoppelsalz als gelbes Pulver ab, das nach dem Trocknen bei 150°, dem Platingehalt nach zu schliefsen (31,4 pC. gefunden), die Formel: C_{13} H_6 NO, H Cl + Pt Cl_2 besitzt, welche indessen von L. und Ch. verdoppelt wird.

Neben dem Benzophenon konnte Chancel kein Naphtalin unter den Destillationsproducten des benzoësauren Kalks auffinden, wohl aber zwei dem Naphtalin isomere Kohlenwasser-

---

*) Institut 1848, 95. Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 115.

stoffe. Der eine von diesen krystallisirt leicht und schmilzt bei 92°; der andere, welcher in Alkohol und Aether weit weniger löslich ist, krystallisirt schwierig und schmilzt bei 65°. Er besitzt einen rosenartigen Geruch. Diesen letzteren Körper erhielten Laurent und Chancel *) auch durch Ueberleiten von benzoësaurem Ammoniak über rothglühenden Baryt, neben Benzonitryl. Er sublimirt nicht und liefert mit Brom eine krystallisirbare Substanz, wodurch er sich von Naphtalin unterscheidet. Diese Chemiker glauben, dafs Péligot diesen Körper mit Naphtalin verwechselt habe. Das Benzon von Péligot wird ferner von Chancel für einen nicht chemisch reinen Stoff erklärt.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Indigos.

Laurent **) hat einige früher ***) schon von ihm untersuchte Zersetzungsproducte des Indigoblaus einer neuen Prüfung unterworfen und dabei zum Theil andere Resultate erhalten.

Indin. Neue Bereitungen dieser schwierig im reinen Zustande darstellbaren Verbindung gaben bei der Analyse von den früheren etwas abweichende Zahlen :

	Aeltere Formel		Neuere Formel	gefunden 1840		gefunden 1849	
C_{16}	72,64	C_{32}	73,3	71,2	72,0	72,9	71,8
H_8	4,68	H_{10}	3,8	4,7	4,5	3,9	4,2
N	10,70	N_2	10,7	11,0	„	„	„
O_2	11,98	O_4	12,2	13,1	„	„	„
	100,00		100,0	100,0.			

*) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849.

**) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 196.

***) Diese Annalen Bd. XLVIII, S. 281.

Laurent vermuthet, dafs bei einigen Präparaten Hydrindin eingemengt war, welches sich von Indin nicht trennen lasse.

Indin-Kali. Man erhitzt mit etwas Alkohol befeuchtetes Indin und gieſst hierzu eine warme und concentrirte alkoholische Kalilösung. Nach einigen Augenblicken füllt sich die Lösung mit kleinen schwarzen Krystallen an, welche man rasch mit etwas absolutem Alkohol abwäscht und auf Fliefspapier und einem warmen Ziegelstein in den leeren Raum bringt. Die Analyse gab 11,5—12 pC. Kali; Laurent nimmt hiernach die Formel: C_{32} H_9 N_2 O_3, KO an, welche 13 pC. Kali verlangt. Er bemerkt, dafs er hieraus nur ableiten wolle, dafs das Indin 32 Aeq. und nicht 16 Aeq. Kohlenstoff enthalte, wie er früher annahm. Die Analyse würde besser mit der Rechnung stimmen, wenn man noch 2 Aeq. Wasser in der Verbindung annehme.

Nitrindin. Laurent vermuthet, dafs das Indin in Nitrindin verwandelt werde, indem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Untersalpetersäure ersetzt werden. Beide Stoffe besäfsen dieselbe Farbe und liefsen sich nicht von einander trennen; hieraus erkläre sich der Unterschied zwischen der gefundenen und der berechneten Zusammensetzung:

	Neuere Formel		Aeltere Formel	gefunden
C_{32}	54,5	C_{16}	52,2	52,1
H_8	2,3	H_4	2,2	2,5
N_4	15,9	N_2	15,2	15,5
O_{12}	27,3	O_7	30,4	29,9
	100,0		100,0	100,0.

Hydrindin, entsteht beim Erwärmen von Isatyd, Sulfésatyd, oder Sulfasatyd, oder von Indin mit alkoholischer Kalilösung. Die anfangs dunkle Farbe der Flüssigkeit geht bald in Gelb über und beim Erkalten scheiden sich glänzende Krystalle von der Gröfse eines Stecknadelkopfes aus, welche nicht Hydrindin, wie Laurent früher angab, sondern *hydrindinsaures Kali* sind. Bei der Behandlung mit Wasser zersetzen sie sich allmählig

unter Abscheidung von Hydrindin. Eine kochende alkoholische Lösung dieser Krystalle, welche man mit etwas Kali versetzt hat, gesteht auf Zusatz von Wasser zu einer krystallinischen Masse, die aus einzelnen feinen, seideglänzenden Nadeln besteht. Laurent weifs nicht, ob dieselben Kali enthalten. Auf Zusatz von mehr Wasser verschwinden diese Nadeln und verwandeln sich in ein krystallinisches Pulver von Hydrindin.

Hydrindinsaures Kali. Die gelben, glänzenden Krystalle besitzen folgende Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden	
C_{64}	60,50	60,00	60,00
H_{27}	4,25	4,25	4,30
N_4	8,83	„	„
O_{16}	21,27	„	„
K	6,15	5,62	„

Beim Trocknen verloren dieselben 9 pC. Wasser; so dafs die Formel des trocknen Salzes: C_{64} H_{21} N_4 O_9, KO ist; hiernach ist die Formel des Hydrindins: C_{64} H_{22} N_4 O_{10}; die früheren Analysen gaben indessen auf 64 Aeq. Kohlenstoff berechnet 26 Aeq. Wasserstoff; drei neue Analysen mit Proben von verschiedener Bereitung stimmen mit den älteren Analysen überein; Laurent bemerkt, dafs irgend ein Fehler stattgefunden haben müsse, und entscheidet sich der Reactionen wegen für 22 Aeq. Wasserstoff.

Flavindin. Bei der Bereitung des *Hydrindins* aus Sulfésatyd oder aus Indin enthält die Kalilauge, aus welcher sich das Hydrindin abgeschieden hat, einen Körper gelöst und auf Zusatz einer Säure scheidet sich ein gelblicher, flockiger Niederschlag aus, welcher ein Gemenge von Hydrindin, Schwefel, zuweilen etwas Indin und einem neuen Körper ist, welchen Laurent *Flavindin* nennt. Man löst denselben in verdünntem Ammoniak auf und fällt ihn wieder durch Salzsäure. Das Flavindin ist blafsgelb, in kochendem Alkohol wenig löslich; es krystallisirt

daraus in strahlenförmigen mikroscopischen Nadeln. In der Wärme scheint es sich fast ganz in einen weifsen Stoff zu verwandeln, der in der Benzoësäure ähnlichen Nadeln sublimirt. Eine Verbrennung ergab 72,5 pC. Kohlenstoff und 3,8 Wasserstoff; Stickstoff wurde nicht bestimmt; Laurent glaubt, dafs das Flavindin mit Indin und Indigo metamer sey.

Flavindinsäure. Die Lösung von Flavindin in Ammoniak giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, der 42 pC. Silber enthält. Laurent giebt ihm hiernach die Formel : C_{16} H_6 NO_3, AgO, wonach das Flavindin ähnlich wie das Isatin, bei der Behandlung mit Ammoniak die Elemente von 2 Aeq. Wasser aufnähme und in Flavindinsäure übergehe. Die von Erdmann bei der Behandlung von Chlorisatyd und Bichlorisatyd mit Kali erhaltenen und b Chlorisatinsäure und b Bichlorisatinsäure genannten Säuren hält Laurent jetzt für einfach und zweifach gechlorte Flavindinsäure. Früher nahm er bekanntlich an, dafs es die der Hydrindinsäure entsprechenden gechlorten Säuren seyen.

Laurent giebt ferner eine neue und einfache Darstellungsweise des *Isatyds* an: In einen Kolben bringt man gepulvertes Isatin, ziemlich viel Wasser und etwas Schwefelsäure; man legt ein reines Zinkblech hinein und erwärmt. In dem Maafse, als Isatin sich auflöst, nimmt es den Wasserstoff in statu nascens auf und verwandelt sich in Isatyd, welches sich als krystallinisches Pulver absetzt. Man wäscht es wiederholt mit Wasser, zuletzt mit kochendem Alkohol aus.

Zersetzungsproducte der Aloë durch Salpetersäure.

Mulder *) hat die durch Behandlung von Aloë mit Salpetersäure erhaltenen Producte einer Untersuchung unterworfen.

*) Scheik. Onderz. IV, 456 und V, 573.

Die Resultate, welche er bei der Analyse der Chrysamminsäure und ihrer Salze erhielt, sind schon früher *) mitgetheilt worden. Hinsichtlich der Beschreibung der Salze ist den früheren Beobachtungen Schuncks **) wenig zugefügt.

Aloëtinsäure. Aloë wurde mit 8 Thln. starker Salpetersäure erwärmt und die Mischung vom Feuer entfernt, sobald Stickoxyd sich zu entwickeln anfing. Nach beendigter Gasentwickelung wurde wieder erwärmt und abgedampft, bis ein gelbes Pulver sich ausschied, dessen Menge auf Zusatz von Wasser sich noch vermehrte. Das mit Wasser gewaschene Pulver gab an kochenden Alkohol Aloëtinsäure ab, während Chrysamminsäure zurückblieb. Die aus dem Alkohol durch Verdunsten gewonnene Aloëtinsäure bildet nach der Reinigung durch wiederholte Krystallisation ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack; sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in siedendem, ziemlich leicht in Alkohol. Sie bildet bekanntlich mit Kali und Natron leichtlösliche Salze und kann in diesen Salzen nach Schunck von der Chrysamminsäure getrennt werden. Das Baryt- und Bleisalz ist unlöslich (nach Schunck ist das Barytsalz löslich). In Ammoniak löst sich die Säure mit violetter Farbe auf und bildet eine amidartige Verbindung. Mulder stellte für diese Säure die Formel: C_{14} H_3 N_2 O_{11} auf.

	berechnet	gefunden		Mulder	Schunck
C_{14}	41,4	41,6	41,5	41,5	40,7
H_3	1,5	1,5	1,7	1,4	1,7
N_2	13,8	14,5	14,4	14,4	»
O_{11}	43,3	»	»	»	»
	100,0.				

*) Diese Annalen Bd. LXVIII, S. 339.

**) Ebendaselbst Bd. XXXIX, S. 1.

Das *Barytsalz* wurde durch Digestion von Aloëtinsäure mit überschüssigem essigsaurem Baryt und Auswaschen als Pulver von braunrother Farbe erhalten. Nach dem Trocknen bei 120° besafs es die Zusammensetzung :

	berechnet		berechnet	gefunden	
C_{14}	31,1	C_{14}	30,1	30,9	30,7
H_2	0,7	H_3	1,1	1,0	1,2
N_2	10,3	N_2	10,0	9,8	9,9
O_{10}	29,6	O_{11}	31,5	»	»
BaO	28,3	BaO	27,3	27,4	27,2
	100,0		100,0.		

Mulder giebt diesem Salz die Formel : $C_{14} H_2 N_2 O_{10}$, BaO, aber die andere Formel stimmt weit besser mit der Analyse ; ein Ueberschufs an Kohlenstoff ist bei Verbrennungen stickstoffhaltiger Körper mit chromsaurem Bleioxyd bekanntlich nur schwierig zu vermeiden. Die Frage ist nur, ob die Formel der Säure hiernach zu : $C_{12} H_4 N_2 O_{11}$ angenommen werden darf, oder ob das Barytsalz noch 1 Aeq. Krystallwasser enthielt. Die Entstehung der Chrysamminsäure aus Aloëtinsäure durch Behandlung mit Salpetersäure wird hiernach durch die Gleichung dargestellt :

$$\underbrace{C_{14} H_3 N_3 O_{11}}_{\text{Aloëtinsäure.}} + HO + O_2 = \underbrace{C_{14} H_2 N_2 O_{12}}_{\text{Chrysamminsäure.}} + 2\,HO.$$

Aloëtinamid. Leitet man Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur über Aloëtinsäure, so findet eine Entzündung statt; verdünntes Ammoniakgas wird dagegen unter dunkelvioletter Färbung und Entwickelung von Wasser aufgenommen. Nach dem Trocknen bei 100° besafs der Rückstand die Formel : $C_{14} H_5 N_3 O_{10}$; durch Salpetersäure oder Salzsäure wird er wieder in Aloëtinsäure und Ammoniak zerlegt. Die Entstehung und Zersetzung geschieht nach folgender Gleichung :

$$C_{14} H_3 N_2 O_{11} + HO + NH_3 = C_{14} H_5 N_3 O_{10} + 2\,HO.$$

Hydroaloëtinsäure nennt Mulder ein Zersetzungsproduct der Chrysamminsäure und Aloëtinsäure, das als Farbstoff sich anwenden lassen soll. Es wird am besten durch Kochen von Chrysamminsäure mit Wasser und Zinnchlorür dargestellt. Es entsteht ein dunkelviolettes Pulver, welches fast in allen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Das bei 120° getrocknete Zinnsalz besafs die Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden	
C_{14}	19,5	19,3	„
H_4	0,9	1,1	„
N_2	6,6	6,4	„
O_{11}	20,6	21,2	„
3 SnO_2	52,4	52,1	51,9
	100,0.		

Die Entstehung dieser Substanz aus Chrysamminsäure liefse sich folgendermaafsen darstellen :

$C_{14} H_2 N_2 O_{12} + 3\,SnCl + 5\,HO = C_{14} H_4 N_2 O_{11}, 3\,SnO_2 + 3\,HCl$.

Beim Uebergiefsen mit Kalilauge nimmt die Zinnverbindung eine schön blaue Farbe an und man bemerkt ein Freiwerden von Ammoniak. Schunck *) hat bekanntlich auf dieselbe Weise einen ähnlichen Körper erhalten, den er Hydrochrysammid nannte. Die Zusammensetzung beider Substanzen ist indessen wesentlich verschieden. Behandelt man die Hydroaloëtinsäure mit Salpetersäure, so soll man nach Mulder unter Entwickelung rother Dämpfe wieder Aloëtinsäure und Chrysamminsäure erhalten.

Aloëresinsäure. Mulder glaubt, im Widerspruche mit Schunck, dafs die unmittelbar aus Aloë durch Salpetersäure erhaltene Aloëresinsäure verschieden sey von derjenigen Säure, welche man durch Behandlung von Chrysamminsäure mit Kali

*) Diese Annalen LXV, 242.

erhält. Zur Darstellung der ersteren Säure schreibt Mulder vor die saure, von der Aloëtinsäure abfiltrirte Flüssigkeit, zur Entfernung der Oxalsäure, mit kohlensaurem Kalk zu sättigen, und die Flüssigkeit durch Bleizucker zu fällen. Dieser Bleiniederschlag enthält verschiedene Mengen von Bleioxyd. Mulder berechnet die Zusammensetzung desselben zu : C_{14} H_3 NO_{12}, 3 PbO. Durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen erhält man aus ihm die Säure als braune amorphe Masse, welche mit den Alkalien und Erden lösliche, mit den meisten schweren Metalloxyden unlösliche, amorphe Salze bildet. Die Aloëresinsäure wird durch Kochen mit starker Salpetersäure in Aloëtinsäure und diese später in Chrysamminsäure verwandelt. Sie ist demnach das erste aus der Aloë bei der Einwirkung der Salpetersäure entstehende Product.

Chrysatinsäure nennt Mulder das durch Zersetzung der Chrysamminsäure durch Kalilauge erhaltene, der Aloëresinsäure ähnliche Product. Die braune Lösung, welche man durch Kochen von Chrysamminsäure mit Kalilauge erhält, giebt nach dem Verdünnen mit Wasser, Filtriren und Ansäuern mit Essigsäure mit Bleilösung einen reichlichen braunen Niederschlag. Die Säure dieses Salzes hat ein humusähnliches Aussehen. Das bei 130° getrocknete Bleisalz enthielt in 100 Theilen : 58,7 Bleioxyd, 46,2 Kohlenstoff, 1,9 Wasserstoff, 13,0—13,7 Stickstoff; woraus Mulder die Formel : C_{24} H_6 N_3 O_{15} + 4 PbO berechnet.

Diese Säure ist in Wasser und verdünnten Säuren löslich; ihre Verbindungen mit Alkalien und Erden sind in Wasser löslich, das Blei- und Silbersalz ist unlöslich.

Chryiodin. Mit diesem Namen bezeichnet Mulder eine durch Einwirkung von kochender concentrirter Schwefelsäure auf Chrysamminsäure entstehende Substanz. Es findet bei dieser Reaction eine heftige Entwickelung rother Dämpfe statt, welche

zugleich Kohlensäure, schweflige Säure, Kohlenoxyd und salpetrige Säure enthalten. Es scheidet sich gleichzeitig eine dunkel violette Substanz aus, welche durch Auswaschen mit Wasser von der Schwefelsäure befreit wird. Dieser Körper gab bei der Analyse 55,9 — 51,1 pC. Kohlenstoff, 1,9 pC. Wasserstoff, 6,2 — 6,5 Stickstoff; Mulder berechnet hieraus die sehr unwahrscheinliche Formel : C_{56} H_8 N_3 O_{28}, welche sich durch Abziehen von 5 Aequivalenten wasserfreier Salpetersäure von 4 Aeq. Chrysamminsäure herleiten läfst. Den übrigen gleichzeitig entstehenden Producten wird hierbei keine Rechnung getragen. Die Einwirkung des Ammoniaks scheint endlich anzuzeigen, dafs diese Substanz ein Gemenge zweier Körper ist; der eine bildet mit Ammoniak eine lösliche Verbindung, der andere eine unlösliche. In verdünnter Kalilauge löst sich das Chryiodin mit violetter Farbe auf und durch Salzsäure wird eine violette Gallerte wieder abgeschieden.

Chryiod-Amid wurde der bei der Behandlung von Chryiodin mit flüssigem Ammoniak erhaltene unlösliche dunkelblaue Körper genannt. Er gab bei der Analyse 52,4 pC. C, 2,8 pC. H und 14,0 pC. N, woraus Mulder das Verhältnifs: C_{28} H_8 N_3 O_{13} ableitet. Dampft man die von der vorhergehenden Substanz abfiltrirte Lösung zur Trockne ein, so bleibt eine indigblaue, in Wasser leicht lösliche Masse, welche wie bei allen diesen Körpern ohne weitere Reinigung bei 120° getrocknet und verbrannt wurde. Sie gab bei der Analyse : 50,1 pC. C, 3,2 pC. H, 16,4 pC. N; Mulder berechnet hieraus die Formel :

$$C_{28}\ H_{10}\ N_4\ O_{13}.$$

Chrysindin-Ammoniumoxyd. Chrysamminsäure wird in der warmen ammoniakalischen Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, indem dieselbe anfangs eine violette, später eine blaue Farbe annimmt. Mulder verfuhr bei der Untersuchung dieser Substanz in seiner gewöhnlichen Weise : der ungelöste Theil wurde abfiltrirt, getrocknet und analysirt; die Lösung wurde

abgedampft, gleichfalls getrocknet und analysirt. Beide Substanzen enthielten begreiflicher Weise Schwefel beigemengt, dessen Menge bestimmt wurde. Die unlösliche Substanz nennt Mulder Chrysindin-Ammoniumoxyd, die lösliche Chrysindamid. Ersterer Körper erhält die mit der Analyse nicht stimmende Formel: C_{24} H_8 N_5 O_{13}; letzterer dagegen die Formel:

$$C_{28}\ H_9\ N_5\ O_9.$$

Silberverbindungen des Succinimids.

Laurent und Gerhardt *) haben einige aus dem Succinimid (Bisuccinamid) darzustellende Verbindungen untersucht. Sie bereiteten das Succinimid nach der Methode von Fehling, indem sie Bernsteinsäure mit Ammoniak verdampften und den Rückstand destillirten. Durch Auflösen des Destillats in kochendem Alkohol erhält man es in Prismen mit rhombischer Basis von 67° krystallisirt. Dieselben enthalten 2 Aeq. Krystallwasser, welches sie an der Luft allmählig verlieren, wobei sie undurchsichtig werden. Sie können aus concentrirter Kalilauge krystallisirt erhalten werden, ohne sich mit Kali zu vereinigen. Fehling hat früher die Bleiverbindung untersucht; Laurent und Gerhardt haben eine Silberverbindung dargestellt, indem sie eine kochende alkoholische Lösung von Succinimid mit einigen Tropfen Ammoniak, hierauf mit salpetersaurem Silberoxyd versetzten und erkalten liefsen; es schieden sich Nadeln von Succinimid-Silberoxyd aus. Sie sind in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in warmem; auch in kaltem Alkohol lösen sie sich nur wenig. Beim Erkalten der heifsen

*) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 106.

wässerigen Lösung scheiden sich schöne, vierseitige Prismen, mit Pyramiden aus. In Ammoniak ist es in allen Verhältnissen löslich. Kali entwickelt in der Kälte kein Ammoniak, sogleich aber in der Wärme. Durch Zersetzen mit Salzsäure erhält man daraus wieder Succinimid. Beim vorsichtigen Erhitzen liefert es ein beim Erkalten krystallisirendes, ölartiges Destillat. Beim schnellen Erhitzen verpufft es. Die Zusammensetzung desselben läfst sich darstellen durch : $C_8 H_4 NO_3$, AgO.

Succinimid-Silberoxyd-Ammoniak. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösung des vorhergehenden Körpers in wenig Ammoniak erhält man eine syrupartige Flüssigkeit von alkalischer Reaction, welche mit der Zeit zu einer Masse von geraden Prismen mit quadratischer rectangulärer Basis gesteht. Die Krystalle sind hart und spröde; sie entwickeln mit Kali schon in der Kälte Ammoniak. Sie besitzen die Formel :

$$C_8 H_4 NO_3, AgO, NH_3.$$

Succinaminsaures Silberoxyd. Kocht man Succinimid-Silberoxyd längere Zeit mit Wasser, welches mit einigen Tropfen von Ammoniak versetzt ist, so verwandelt es sich unter Aufnahme der Elemente von zwei Aeq. Wasser in succinaminsaures Silberoxyd. Beim Concentriren erhält man gut ausgebildete Prismen, mit rhombischer Basis von etwa 75°. Dieses Salz ist weit löslicher als das Succinimid-Silberoxyd. Beim raschen Erhitzen in einem Schälchen explodirt es nicht. Die Analyse führte zu der Formel : $C_8 H_6 NO_5$, AgO.

Beim Zersetzen mit Salzsäure und Abdampfen der Lösung erhält man indessen wieder Succinimid; die Succinaminsäure scheint daher wenig beständig zu sein, und leicht wieder unter Verlust von 2 Aeq. Wasser in Succinimid verwandelt zu werden.

Trockne Destillation des camphorsauren Kalks.

Man kennt bis jetzt nur von wenigen zweibasischen Säuren die Producte, welche bei der trocknen Destillation ihrer Kalksalze entstehen. Boussingault *) und Tilley **) haben bei der trocknen Destillation des korksauren Kalks einen Körper erhalten (Suberon oder Suberylwasserstoff), welcher mit Aceton, Butyron etc. keine Aehnlichkeit besitzt.

Gerhardt und Lies-Bodart ***) haben daher, um zu untersuchen, ob andere zweibasische Säuren ähnliche Producte liefern, die durch Destillation des camphorsauren Kalks erhaltenen Producte geprüft. Es ist vortheilhaft, hierbei immer nur kleine Portionen anzuwenden. Man erhält ein braunes Oel, welches rectificirt wird; es bleibt aber gelblich gefärbt und wird an der Luft dunkler. Es ist leichter als Wasser, von starkem, pfeffermünzähnlichem Geruch. Es siedet constant bei 208°.

Ausgenommen eine kleine Menge einer theerartigen Substanz, bestand das rohe Oel nur aus einem einzigen Stoffe; der Theer schien aufserdem von einer Zersetzung des Oels selbst herzurühren. Dieses Oel, welches Gerhardt und Lies-Bodart mit dem Namen *Phoron* bezeichnen, besitzt die Formel: $C_{18}\ H_{14}\ O_2$.

	berechnet	gefunden			
C_{18}	78,2	77,7	78,1	77,9	77,6
H_{14}	10,1	10,6	10,0	10,2	10,0
O_2	11,7	„	„	„	„
	100,0.				

*) Diese Annal. XIX, 308.

**) Ebendaselbst XXXIX, 166.

***) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, 385.

Die Dampfdichte wurde gefunden 4,982; nach der Formel berechnet (4 Vol.) 4,843.

Das Phoron löst sich mit blutrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure; Wasser fällt den gröfsten Theil des Oels wieder. Salpetersäure wirkt unter Bildung eines Harzes lebhaft darauf ein. Kali-Kalk erwärmt sich beim Vermischen mit dem Oel und scheint sich damit zu verbinden. Beim Erhitzen der Mischung auf 240° destillirt ein farbloses, wie es scheint von Phoron verschiedenes Oel über. Wasserfreie Phosphorsäure greift das Phoron lebhaft an; es destillirt ein Oel über, welches nach einer abermaligen Rectification über wasserfreie Phosphorsäure farblos wird und den angenehmen Geruch des Cumens besitzt. Es siedet bei etwa 152°. Die Analyse ergab 10,2 pC. Wasserstoff (die Kohlenstoffbestimmung ging verloren). Die Formel des Cumens $C_{18}\ H_{12}$ verlangt 10,0 pC. Wasserstoff. Das Oel besafs übrigens alle Eigenschaften des Cumens. Salpetersäure griff es in der Kälte nicht an; in der Wärme wurde es durch diese Säure in ein gelbes schweres Oel, offenbar Nitrocumen, verwandelt. Concentrirte Schwefelsäure löste es leicht mit rothbrauner Farbe auf. Durch Zusatz von Wasser trat Entfärbung ohne Fällung ein. Die wässerige Lösung gab beim Sättigen mit kohlensaurem Baryt ein krystallinisches Salz von bitterem, widrigem Geschmack. Dasselbe enthielt 25,2 pC. Baryt. Die Formel des cumenschwefelsauren Baryts: $C_{18}\ H_{11}\ Ba,\ S_2\ O_6$ verlangt 25,4 pC. Baryt.

Die Entstehung des Phorons aus camphorsaurem Kalk und die des Cumens aus Phoron, lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen:

$$\underbrace{C_{20}\ H_{14}\ O_6,\ 2\ CaO}_{\text{Camphors. Kalk.}} = 2\ (CO_2,\ CaO) + \underbrace{C_{18}\ H_{14}\ O_2}_{\text{Phoron.}}$$

$$\underbrace{C_{18}\ H_{14}\ O_2}_{\text{Phoron.}} = \underbrace{C_{18}\ H_{12}}_{\text{Cumen.}} + H_2\ O_2$$

Zusammensetzung des Boraxweinsteins.

Wackenroder *) hat gefunden, dafs wenn man Boraxweinstein aus 1 Theil Borax und 3 Theilen Weinstein bereitet, ein Theil des Weinsteins dem Boraxweinstein unverbunden beigemengt bleibt und durch längeres Stehen der Lösung auskrystallisirt. Aus der Menge des wieder erhaltenen Weinsteins schliefst Wackenroder, dafs in dem Boraxweinstein auf 2 Aeq. Borax, 5 Aeq. Weinstein enthalten sind und er schreibt daher zur Darstellung desselben vor, auf 24 Th. krystallisirten Borax 59 Th. reinen Weinstein zu nehmen, beide in 180 Th. Wasser zu lösen und die decantirte Lösung zur völligen Trockenheit einzudampfen. Wird der glasartige Rückstand 8—14 Tage hindurch in dem Trockenofen bei 50°—60° erhalten, so erhält man auf 100 Th. der angewandten Salze 77,6 Th. Boraxweinstein. Dieser Rückstand bildet eine gelblich weifse Masse, die leicht zerbröckelt, nicht zerfliefslich ist und nicht die üble Eigenschaft des gewöhnlichen Boraxweinsteins besitzt, zu einer Masse zusammenzuballen. Er verändert sein Gewicht nicht, wenn er bis 130° erhitzt wird.

Wackenroder schliefst aus der Menge des erhaltenen Boraxweinsteins, dafs nicht nur das in dem Borax enthaltene Krystallwasser ausgetrieben wurde, sondern dafs noch aufserdem aus der Zusammensetzung der Weinsäure Wasser ausgetreten ist.

Die Zusammensetzung des trockenen Boraxweinsteins ist nach Wackenroder:

$$4\,(KO, C_8 H_4 O_8) + (2\,NaO, KO + 3\,BO_3) + (BO_3, C_8 H_4 O_{10}).$$

Diese Formel wäre übrigens noch durch die Elementaranalyse zu bestätigen.

*) Archiv der Pharm. LVIII, 4.

Igasursäure.

Man wird sich erinnern, dafs die von Pelletier und Caventou aus den Ignatiusbohnen und Krähenaugen dargestellte und Igasursäure genannte Säure in Folge einer späteren Untersuchung durch Carriol für identisch mit der Milchsäure gehalten wurde. Th. Marsson *) hat diese Säure von Neuem untersucht und ist in Folge davon zu dem Schlusse gelangt, dafs dieselbe eine eigenthümliche Säure sey, deren Atomgewicht (aus dem Barytsalz bestimmt) mit dem der Milchsäure zwar nahe übereinstimme, welche aber sich von letzterer Säure besonders dadurch unterscheide, dafs sie durch essigsaures Bleioxyd gefällt werde. Mit Kalk, Baryt und Zinkoxyd verbindet sich die Igasursäure zu unkrystallisirbaren Salzen.

Chlorpikrin.

Cahours **) hat das von Stenhouse ***) entdeckte *Chlorpikrin* analysirt; seine Resultate führen zu der Formel, welche Gerhardt aufgestellt hatte, nämlich: $C_2\ Cl_3\ NO_4$; hiernach wäre dasselbe Chloroform, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch NO_4 ersetzt ist, oder Nitrochloroform. Cahours fand:

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	7,2	7,09	7,19
Chlor	65,0	64,59	„

*) Archiv der Pharm. LV, 395.

**) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, 170.

***) Diese Annal. LXV, 241.

Neue Verbindungen des Naphtalins.

Laurent*) theilt unter dieser Ueberschrift Folgendes mit:

Thionaphtalinsäure. Berzelius hat mit dem Namen: Naphtalinunterschwefelsäure eine durch Behandlung von Naphtalin mit Schwefelsäure erhaltene Verbindung beschrieben, der er die Formel: C_{11} H_9 O, S_2 O_5 + HO beilegte. Laurent hat bei der Analyse des bei 100° und bei 220° getrockneten Bleisalzes dieser Säure folgende Resultate erhalten:

	Bei 100° getrocknet:			Bei 220° getrocknet:	
	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
C_{20}	22,65	23,00	C_{20}	„	„
H_{10}	1,88	1,67	H_8	„	„
S_2 O_8 Pb_2	„	„	S_2 O_4	„	„
S_2 O_8	„	„	S_2 O_8 Pb_2	61,5	60,6.

Der Gewichtsverlust betrug zwischen 100° und 220° 7,0 pC. (berechnet 4 Aeq. Wasser = 6,82 pC.)

Das Naphtalin geht daher mit Schwefelsäure zwei Verbindungen ein:

Naphtalinschwefelsäure	2 SO_3, C_{20} H_8
Salze derselben	2 SO_3, C_{20} H_7 Pb
Thionaphtalinsäure	4 SO_3, C_{20} H_8
Salze derselben	4 SO_3, C_{10} H_6 Pb_2.

Naphtalinschwefelsäure. Die Chemiker sind über die Formel dieser Säure nicht einig; Faraday gab ihr zuerst die Formel: C_{20} H_8, 2 SO_3, welche von Regnault bestätigt wurde. Berzelius schlug später die Formel: C_{20} H_8, S_2 O_5, HO vor. Laurent analysirte das Bleisalz dieser Säure und fand darin 1,75—1,70 pC. Wasserstoff, übereinstimmend mit Faraday's Formel C_{20} H_7 Pb, 2 SO_3.

*) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, 390.

Nitronaphtalinschwefelsäure. Laurent berichtigt einen früher von ihm begangenen Irrthum, indem er glaubte, dafs die durch Behandlung der Naphtalinschwefelsäure erhaltene Nitrosäure von der mittelst Nitronaphtalin und Schwefelsäure dargestellten Nitroverbindung verschieden sey. Beide Säuren sind vielmehr identisch und geben ein krystallisirtes Ammoniaksalz.

Bromnaphtalinschwefelsäure. Bromnaphtalin wird mit rauchender Schwefelsäure erwärmt und die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Kali neutralisirt. Man kocht, filtrirt von etwas unzersetztem Bromnaphtalin ab und läfst erkalten. Es scheidet sich eine krystallinische Masse ab, die man auf dem Filter etwas abwäscht und in kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten scheidet sich das Kalisalz in Krystallen aus. Dasselbe ist farblos, wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem Wasser und in Alkohol. Es krystallisirt in Warzen. Durch kochende Salpetersäure wird es zersetzt; dampft man die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf und neutralisirt mit Kali, so scheidet sich ein gelbes, in Wasser wenig lösliches Salz aus, welches beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen sich entzündet, und daher vermuthlich eine Nitroverbindung darstellt. Das bromnaphtalinschwefelsaure Kali besitzt die Formel : C_{20} H_6 Br K + 2 SO_3. (Die Analyse gab 25,8 und 26,1 pC. SO_3, KO, die Formel verlangt 26,7 pC.). Gieſst man die Lösung des Kalisalzes in eine nicht zu verdünnte Chlorcalciumlösung, so erhält man einen weifsen Niederschlag; in gleicher Weise verhält sich essigsaures Bleioxyd. Die meisten übrigen Metalllösungen geben keinen Niederschlag.

Bromnaphtalinschwefelsaurer Baryt. Durch doppelte Zersetzung erhalten, scheidet er sich aus der warmen Lösung als krystallinischer Niederschlag aus. Eine Bestimmung ergab 32,4 pC. BaO, SO_3; die Formel C_{20} H_6 Br Ba, 2 SO_3 verlangt 32,7 pC.

Bibromnaphtalinschwefelsäure wird durch Erhitzen von Bibromnaphtalin (C_{20} H_6 Br_2) mit rauchender Schwefelsäure wie

die vorhergehende Säure dargestellt. Das *Kalisalz* gleicht dem vorhergehenden. Es besitzt die Formel: $C_{20}\ H_5\ Br_2\ K + 2\ SO_3$. (Gefunden 21,6 pC. KO, SO_3; berechnet 21,5 pC.). Das *Barytsalz* wird durch Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit einer sehr verdünnten und kochenden Lösung von Chlorbarium beim Erkalten als flockiger, aus mikroscopischen Krystallen bestehender Niederschlag erhalten. Formel: $C_{20}\ H_5\ Br_2\ Ba,\ 2\ SO_3$. (Gefunden 26,6 pC. BaO, SO_3; berechnet 26,8 pC.).

Trichlornaphtalinschwefelsäure. Die Chlornaphtalinschwefelsäure und Bichlornaphtalinschwefelsäure besitzen nach Zinin die Formeln: $C_{20}\ H_7\ Cl,\ 2\ SO_3$ und $C_{20}\ H_6\ Cl_2,\ 2\ SO_3$. Laurent hat nun die Trichlornaphtalinschwefelsäure durch Auflösen von Trichlornaphtalin ($C_{20}\ H_5\ Cl_3$) in rauchender Schwefelsäure dargestellt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Kali neutralisirt, wobei sogleich ein reichlicher, gallertartiger Absatz entsteht; man kocht und filtrirt; beim Erkalten gesteht selbst die verdünnte Flüssigkeit zu einer gallertartigen durchsichtigen Masse, welche unter dem Mikroscop äufserst lange und dünne, verwirrte Nadeln zeigt. Man wäscht das Salz auf dem Filter mit kaltem Wasser aus, löst es hierauf in kochendem Wasser und gieſst die Lösung in essigsaures Bleioxyd; es entsteht ein weiſser, gallertartiger, aus mikroscopischen Nadeln bestehender Niederschlag; zersetzt man denselben durch Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung, welche beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte gesteht; es ist dieſs die Trichlornaphtalinschwefelsäure. Bringt man die Lösung dieser Säure zu verschiedenen Salzlösungen, so verhält sie sich sehr merkwürdig; sie zersetzt Chlorbarium, Chlorcalcium, die schwefelsauren Salze von Magnesia, Nickeloxydul, Kupferoxyd und selbst die salpetersauren und schwefelsauren Salze von Kali und Natron.

Das *Ammoniaksalz* der Säure ist sehr löslich; es giebt mit Kalk-, Baryt- und Magnesialösungen gallertartige Niederschläge.

Das *Kalisalz* ist in kochendem Wasser leicht löslich, in

kaltem fast unlöslich; die warme Lösung des reinen Salzes gesteht zu einer Masse von undurchsichtigen mikroscopischen Blättchen. Kochender Alkohol löst nur sehr wenig davon.

Das *Barytsalz* bedarf 300—400 Thle. kochendes Wasser zur Lösung. Seine Formel ist: C_{20} H_4 Cl_3 Ba, 2 SO_3. (Gefunden 31,0 und 32,0 pC. BaO, SO_3; berechnet 30,6 pC.)

Kupferoxyd-Ammoniaksalz. Durch Fällen mit essigsaurem Kupferoxyd, Zufügen von Ammoniak und Erwärmen erhält man eine Lösung, die beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse gesteht. Das ausgewaschene Salz ist lilablau und wird beim Trocknen blau. Seine Formel ist: C_{20} H_4 Cl_3 Cu, 2 SO_3 + 2 H_3 N + 4 HO. (Gefunden 6,3 pC. N und 9,1 pC. CuO; berechnet 6,7 pC. N und 9,5 pC. CuO).

Naphtalinchlorür und Naphtalinchlorid (C_{20} H_8 + Cl_2 und C_{20} H_8 + Cl_4) entwickeln beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure viel Salzsäure und liefern gepaarte chlorhaltige Schwefelsäuren. Laurent vermuthet, dafs dieselben mit den vorhergehenden identisch sind.

Tetrachlornaphtalinschwefelsäure wird durch Behandlung von Tetrachlornaphtalin mit rauchender Schwefelsäure erhalten. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, neutralisirt mit Kali und filtrirt rasch die zum Kochen erhitzte Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das *Kalisalz* in Form weifser, krystallinischer Flocken aus. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, nur wenig löslich in kochendem; von siedendem Alkohol wird es leicht aufgenommen. Die alkoholische Lösung fällt essigsauren Baryt nicht; Wasserzusatz macht die Flüssigkeit gallertartig. Formel: C_{20} H_3 Cl_4 K + 2 SO_3. (Gefunden 22,0 pC. KO, SO_3; berechnet 22,6 pC.).

Chinoïdin.

Das in den Mutterlaugen des schwefelsauren Chinins enthaltene, unkrystallisirbare harzähnliche Alkaloïd wurde bekanntlich von Sertürner als ein eigenthümliches Alkaloïd erkannt und unter dem Namen *Chinoïdin* beschrieben. Winckler stellte es aus dem käuflichen Chinoïdin in farblosem Zustande zuerst dar und bestätigte Sertürner's Angabe, dafs diesem Körper in der That die Eigenschaften einer organischen Salzbasis in entschiedener Weise zukommen und bei der Bestimmung der zur Sättigung erforderlichen Menge von Schwefelsäure fand er, dafs hierzu dieselbe Menge nöthig war, wie bei dem Chinin. Er erklärte das Chinoïdin für amorphes Chinin, eine Annahme, welche durch spätere Elementaranalysen und Atomgewichtsbestimmungen des Platindoppelsalzes durch Liebig ihre Begründung und Bestätigung fand.

Neben diesem amorphen Chinin enthält das im Handel vorkommende Chinin wechselnde, verhältnifsmäfsig unbedeutende Mengen von Chinin und Cinchonin beigemengt, sowie einen harzartigen, in Aether unlöslichen Körper, dessen Menge bei einer unverfälschten Waare sehr gering ist.

Roder hat vor einiger Zeit mitgetheilt, dafs es ihm gelungen sey, nach Abscheidung des braunen Harzes mittelst Zinnchlorür die ganze Menge des Chinoïdins krystallisirt zu erhalten, was Winckler nicht bestätigen konnte. Dafs aber in der That die in dem Chinoïdin enthaltene Basis — von welcher nachgewiesen war, dafs sie mit Chinin gleiche Zusammensetzung für sich und in ihren Verbindungen besitze, dafs sie dieselben Zersetzungsproducte liefere und endlich gleiche Wirkung auf den thierischen Organismus äufsere — auch in krystallisirter Form, sowohl für sich, als in Verbindung mit Säuren erhalten

werden könne, hat neuerdings H. van Heijningen *) durch eine ausführliche Untersuchung bestätigt, in welcher er aufserdem verschiedene Salze dieser Basis genauer kennen lehrte.

Van Heijningen verfährt zur Darstellung des Chinoïdins in krystallisirter Form in folgender Weise: 100 Grm. käufliches Chinoïdin wurden in möglichst wenig Aether gelöst und die braungelbe Lösung, von dem schwarzbraunen Rückstand abfiltrirt, mit Thierkohle entfärbt. Man kann auch den Aether abdestilliren, den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure lösen und diese Lösung erst durch Thierkohle entfärben. In letzterem Falle fällt man die entfärbte Lösung mit Ammoniak und löst den gewaschenen Niederschlag in Aether. Die auf die eine oder die andere Weise gewonnene Aetherlösung wurde mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums 90 pC. Alkohols vermischt und freiwillig verdunsten gelassen; nachdem der gröfsere Theil der Flüssigkeit verdampft war, hatte sich eine grofse Menge von Krystallen abgeschieden, welche nach dem Waschen mit Alkohol rein waren. Die Mutterlauge lieferte nach dem Sättigen mit Schwefelsäure noch Krystalle eines schwefelsauren Salzes desselben Alkaloïdes. Später schieden sich Krystalle von schwefelsaurem Chinin aus und es blieb eine dunkel gefärbte Mutterlauge.

Im Ganzen erhielt van Heijningen 50—60 pC. krystallisirtes Chinoïdin.

Van Heijningen beschreibt noch zwei andere wenig abweichende Methoden, welche nach seiner Angabe unvortheilhafter sind, als die vorhergehende und daher füglich übergangen werden können. Van Heijningen spricht die Vermuthung aus, dafs die Beimengung des harzartigen Stoffes die Krystallisation des Chinoïdins verhindere, so dafs demnach die Entfernung dieses Stoffes die einzige Bedingung zur Darstellung des Chinoïdins in krystallisirter Form wäre. Die Krystalle der Basis

*) Pharm. Centralbl. 1849, S. 465.

besitzen nach dem Trocknen bei 130° die Zusammensetzung des gewöhnlichen Chinins, aber sie verlieren bei dem Trocknen weniger Krystallwasser (10,8 pC.) als das gewöhnliche Chinin (14,3 pC.); auf die Formel: C_{20} H_{12} NO_2 (die ältere Formel des Chinins, welche Heijningen beibehält) macht diefs 2 Aeq. Wasser aus, das Chinin enthält 3 Aeq. Aus der ätherischen warmen Lösung krystallisirt die Basis in grofsen, wasserhellen, klinorhombischen Säulen, die an der Luft ohne zu zerfallen weifs und undurchsichtig werden. Sie schmilzt bei 160° und erstarrt wieder zu einer farblosen, harzartigen Masse. Sie löst sich in 750 Thln. siedendem Wasser, 3,7 Thln. warmem Alkohol und in der Kälte in 1500 Thln. Wasser, 45 Thln. absol. Alkohol und 90 Thln. Aether. Aus den warmen Lösungen krystallisirt ein Theil beim Abkühlen wieder aus.

Diese Basis bildet, wie das Chinin, zwei Reihen von Salzen, basische und neutrale; das oxalsaure, weinsaure und essigsaure Salz sind leichter, das salzsaure und salpetersaure Salz dagegen schwerer löslich als die entsprechenden Chininsalze.

Salzsaures Salz, basisches; krystallisirt in sehr durchsichtigen, weifsen Krystallen und enthält ein Aeq. Krystallwasser weniger als das entsprechende Chininsalz. Seine Formel ist: 2 (C_{20} H_{12} NO_2), H Cl + 2 HO. Bei 120° wird es wasserfrei.

Das *Platindoppelsalz* ist schon von Liebig analysirt worden. Nach Heijningen enthält das lufttrockne Salz 4,8 pC. Wasser, welches bei 100° weggeht, entsprechend 2 Aeq. Wasser.

Das *neutrale salzsaure Salz* stellte Heijningen durch Behandlung der getrockneten Basis in einem Strom von trocknem Salzsäuregas dar, wobei 22,5 pC. Salzsäure aufgenommen wurde (berechnet 22,4 pC.). Dieses Salz ist von dem entsprechenden Chininsalz dadurch verschieden, dafs es auch aus der Auflösung in Wasser krystallisirt.

Basisch schwefelsaures Salz. Es sieht dem entsprechenden Chininsalze täuschend ähnlich, ist aber wolliger und sanfter

anzufühlen. Es bedarf bei 10° 32 Thle. absoluten Alkohol und 350 Thle. Wasser zur Lösung. Das gewöhnliche schwefelsaure Chinin löst sich bei dieser Temperatur erst in 740 Thln. Wasser. Van Heijningen schreibt diesem Salz die Formel: $2\ (C_{20}\ H_{12}\ NO_2)$, SO_3 + 6 aq. zu; welche 6 Aeq. Krystallwasser bei 130° entweichen sollen. Es ist aber eine feststehende Thatsache, dafs die Salze der organischen Basen nicht aus wasserfreier Säure plus Basis bestehen, sondern dafs in ihnen das Hydratwasser der Säure noch enthalten ist. Wir sind also berechtigt, in obiger Zusammensetzung noch 1 Aeq. Wasser hinzuzufügen und die Formel: $2\ (C_{20}\ H_{12}\ NO_2)$ + $SO_4\ H$ + 6 aq. zu schreiben. Diese Formel verlangt 9,35 pC. SO_3; gefunden wurde 9,58 pC.; der Wasserverlust bei 130° betrug 12,84 pC.; er entspricht 6 HO oder 12,6 pC.

Das *neutrale schwefelsaure Salz* dieser Basis krystallisirt, ist aber in Wasser sehr leicht löslich.

Das *salpetersaure Salz* bildet grofse glasglänzende Krystalle.

Das *oxalsaure Salz* läfst sich nicht durch Fällung wie das entsprechende Chininsalz darstellen. Es krystallisirt aus heifsen gesättigten Lösungen beim Erkalten in perlmutterglänzenden Krystallen, welche bis 120° erwärmt 4,32 pC. Wasser = 1 Aeq. verlieren. Auch in diesem Salz hat Heijningen wasserfreie Oxalsäure angenommen; richtiger ist dagegen die Formel $C_{20}\ H_{12}\ NO_2$, $C_2\ O_4\ H$ + aq.

Das *weinsaure Salz* bildet perlmutterglänzende Krystalle.

Das *essigsaure Salz* ist sehr leicht löslich und nur schwierig in Krystallen zu erhalten. In einer syrupdicken Lösung bilden sich nach einigen Tagen schöne durchsichtige Krystalle.

Van Heijningen unterscheidet das krystallisirte Chinoïdin durch den Namen β Chinin von dem Chinin, welches letztere er durch α Chinin bezeichnet. Er theilt noch die Beobachtung eines holländischen Arztes Bauduin mit, wonach das β Chinin gegen intermittirende Fieber ebenso wirksam sey, wie das

α Chinin, was bekanntlich für das Chinoïdin schon lange festgestellt ist.

Bibromcinchonin.

Laurent*) hat aufser den früher beschriebenen **) Bromverbindungen des Cinchonins eine neue erhalten. Man übergiefst salzsaures Cinchonin mit überschüssigem Brom und etwas Wasser, erwärmt nach einiger Zeit und löst es endlich in kochendem Wasser auf. Die filtrirte Lösung wird mit Alkohol versetzt, erwärmt und mit Ammoniak neutralisirt. Beim Erkalten scheidet sich das Bibromcinchonin in blättchenartigen Nadeln aus. Es ist farblos, in Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem Alkohol. Bei 160° verliert es kein Wasser, bei 200° wird es unter Aufblähen geschwärzt. Die Analyse führte zu der Formel: $C_{38} H_{20} Br_2 N_2 O_2$. Eine Lösung dieser Base schied beim Verdunsten Octaëder mit rectangulärer Basis von der Gröfse eines Stecknadelkopfes aus, welche bei 160° 4,2 pC. Wasser verloren; es ist diefs ein Hydrat von der Formel: $C_{38} H_{20} Br_2 N_2 O_2 + 2$ aq.

Salzsaures Bibromcinchonin ist in Wasser wenig löslich und scheidet sich aus der kochenden Lösung beim Erkalten in der Form kurzer Prismen, oder vielmehr in rhombischen Tafeln aus, deren vier spitze Winkel abgestumpft sind. Eine Chlorbestimmung ergab die Formel: $C_{38} H_{20} Br_2 N_2 O_2 + 2$ HCl. Diese Verbindung besitzt die gleiche Zusammensetzung und die nämliche Krystallform wie das bromwasserstoffsaure Bichlorcinchonin; Laurent nennt derartige Verbindungen *isomeromorphe.*

Chlorwasserstoffs. Bibromcinchonin: $C_{38} H_{20} Br_2 N_2 O_2 + 2$ HCl
Bromwasserstoffs. Bichlorcinchonin: $C_{38} H_{20} Cl_2 N_2 O_2 + 2$ HBr.

*) Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 312.
**) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 11.

Nitroharmalidin.

Fritzsche *) hat bei der weiteren Untersuchung der Verwandlungen des Harmalins folgende Resultate erhalten.

Nitroharmalidin-Silberoxyd. Man erhält dasselbe, wenn man eine vollkommen neutrale Lösung von salpetersaurem Nitroharmalidin mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak (bereitet durch Zusatz von Ammoniak zu salpetersaurem Silberoxyd, bis der Niederschlag wieder gelöst ist) versetzt. Die neue Verbindung scheidet sich als gallertartiger, voluminöser Niederschlag von gelbrother Farbe aus, der beim Stehen in der Flüssigkeit etwas compacter wird. Sie ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol; sie wird von Säuren, sowie von Ammoniak in der Kälte zersetzt; in letzterem Falle bleibt das Alkaloïd ungelöst zurück. Die Analyse ergab im Mittel 30 pC. Silberoxyd und 68,44 pC. Alkaloïd, was auf 1 Aeq. Nitroharmalidin 1 Aeq. Silberoxyd beträgt. Eine Verbindung von *Nitroharmalidin mit salpetersaurem Silberoxyd* erhält man durch Vermischen der alkoholischen Lösung des Alkaloïds mit salpetersaurem Silberoxyd in voluminösen, aus verfilzten Nadeln bestehenden Flocken von hellgelber Farbe. Gewöhnlich erhält man damit gemengt noch dunkelorangene Körner. Diese Verbindungen wurden nicht analysirt.

Nitroharmalidin und *Steinöl.* Aus einer warmen Lösung der Basis in Steinöl scheidet sich beim Erkalten gewöhnlich neben unverändertem Nitroharmalidin eine in hellgelben Nadeln krystallisirte Verbindung aus. Nur einmal gelang es F., letzteren Körper in reinem Zustande zu erhalten. Derselbe riecht schwach nach Steinöl, verändert sich an der Luft selbst nicht

*) Journ. für pract. Chem. Bd. XLVIII, S. 175. Die früheren Resultate sind in diesen Annalen Bd. LXIV, S. 360 und Bd. LXVIII, S. 351 mitgetheilt.

bei 100°. Beim Kochen mit Wasser erfolgt allmählig eine Ausscheidung von Steinöl; augenblicklich findet diefs bei der Berührung mit Alkohol oder mit Säuren statt. Durch Zersetzung mit Salzsäure wurde daraus 94,4 pC. Alkaloïd erhalten; wonach 5,6 pC. Steinöl in der Verbindung waren; beim Befeuchten mit Alkohol und Trocknen im Wasserbad betrug der Gewichtsverlust 4,65 pC.; nach dem Trocknen bei 130° aber 6,31 pC. Diese Verbindung ist von so ungewöhnlicher Art, dafs zur Feststellung der Verhältnisse weitere Versuche erforderlich sind.

Hydrocyannitroharmalidin. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man entweder Nitroharmalidin in warmer alkoholischer Blausäure auf und läfst langsam erkalten, wobei sich der neue Körper in feinen Krystallnadeln ausscheidet; oder man versetzt eine concentrirte Lösung von essigsaurem Nitroharmalidin mit concentrirter Blausäure und läfst ruhig stehen, wobei sich allmählig sehr feine Nadeln absetzen; oder endlich fällt man eine kalte, wässerige, mit überschüssiger Blausäure versetzte Lösung eines Nitroharmalidinsalzes mit Ammoniak. In letzterem wird die Flüssigkeit milchig trüb und es scheidet sich eine Gallerte ab, welche sich in mikroscopische Nadeln verwandelt. Das Nitroharmalidin bildet gelbe Nadeln, die in feuchtem Zustande nach Ammoniak riechen; einmal getrocknet erleidet es an der Luft keine Veränderung. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Blausäure und Nitroharmalidin. Durch concentrirtes Ammoniak, schneller noch durch Kali, wird es unter dunkler Färbung zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einer braungelben Flüssigkeit auf, welche auch beim Eintropfen in Wasser keinen Geruch nach Blausäure erkennen läfst; bei Anwendung von wenig Wasser trübt sich diese Lösung unter Abscheidung nadelförmiger Krystalle, welche Nitroharmalidin, Blausäure und Schwefelsäure in nicht ermittelten Verhältnissen enthalten. Beim Auswaschen tritt unter Freiwerden von Blausäure Zersetzung ein. Fritzsche schliefst

aus dem Mitgetheilten, dafs das Hydrocyannitroharmalidin, ähnlich wie Hydrocyanharmalin, eine Basis ist, deren schwefelsaures Salz obenerwähnte Krystalle darstellen. Weitere Verbindungen dieser Basis konnten nicht mit Bestimmtheit erhalten werden. Das bei 25° getrocknete Hydrocyannitroharmalidin gab bei der Analyse mit salpetersaurem Silberoxyd 8,85 Blausäure, entsprechend der Formel : C_{27} H_{13} N_3 O_6, Cy H.

Fritzsche theilt noch mit, dafs das Nitroharmalidin auch beim Erwärmen auf 120°, zuweilen bei noch niederer Temperatur, zu einer gelbbraunen, harzartigen Masse schmilzt, welche beim Erkalten wieder fest wird. Welcher Art diese Zersetzung sey, wurde bis jetzt nicht näher ermittelt.

Peucedanin.

Bothe *) hat das von Schlatter **) aus der Wurzel von Peucedanum officinale zuerst dargestellte, später von Erdmann analysirte Peucedanin einer Untersuchung unterworfen. Er empfiehlt zur Gewinnung dieses Stoffes die möglichst zerkleinerte Wurzel mit 90procentigem Alkohol einige Stunden lang in Berührung zu lassen und hierauf zum Sieden zu erhitzen. Aus der filtrirten Lösung scheiden sich nach geringem Abdampfen Krystalle von Peucedanin vermengt mit einem harzartigen Stoff aus, welchen letzteren man durch Abwaschen mit sehr verdünntem und kaltem Alkohol entfernt. Die durch abermalige Behandlung der Wurzeln mit Alkohol erhaltenen Auszüge enthalten weit mehr von der braunen schmierigen Masse. Man gewinnt aus den letzten Auszügen das Peucedanin am

*) Journ. f. pract. Chem. XLVI, 371.

**) Diese Annalen V, 401.

besten, wenn man dieselben noch warm, so lange mit Wasser verdünnt, als die entstehende Trübung durch Umrühren und Erwärmen verschwindet; beim Stehen scheiden sich hierauf Krystalle von Peucedanin aus. Die erhaltenen Krystalle werden endlich durch Auflösen in kaltem Aether von einem beigemengten Stoffe (Oxypeucedanin) befreit.

Das Peucedanin krystallisirt aus Aether in starkglänzenden, farblosen Prismen, die dem rhombischen System anzugehören scheinen. Sie schmelzen bei 75°, bei 130° bräunen sie sich und es findet hierbei ein geringes Sublimiren statt.

Die Elementaranalyse gab das Verhältnifs der Aequivalente C_4 H_2 O; die Formel ist nach den folgenden Bestimmungen wahrscheinlich: C_{24} H_{12} O_6.

	berechnet	gefunden *)	
		I.	II.
C_{24}	70,59	70,45	70,62
H_{12}	5,89	6,05	5,98
O_6	23,52	„	„
	100,00.		

Es gelang nicht Verbindungen des Peucedanins mit Basen von constanter Zusammensetzung zu erhalten, Alkalien lösen dasselbe auf und durch Säuren läfst es sich wieder ausfällen.

Oxypeucedanin. Beim Auflösen des wiederholt aus Alkohol und heifsem Aether umkrystallisirten Peucedanins in kaltem Aether bleibt ein körniger Rückstand, den man durch wiederholtes Waschen damit von Peucedanin befreit. Diese Substanz,

*) Durch fehlerhafte Berechnung, wie es scheint, ist in der Originalabhandlung ein grofser Theil der Ergebnisse der Analysen unrichtig angegeben. So z. B. ist in Analyse I. der Wasserstoffgehalt zu 5,92 berechnet (von 0,512 Grm. Substanz 0,279 Wasser) und in Analyse II. der Kohlengehalt zu 70,52 (0,436 Substanz 1,129 Kohlensäure).

welche Bothe Oxypeucedanin nennt, schmilzt bei 140°. Im Uebrigen kommen seine Eigenschaften mit denen des Peucedanins überein. Die Analyse dieses Körpers ergab :

	berechnet	gefunden *)	
		I.	II.
C_{24}	68,25	67,81	68,18
H_{11}	5,21	5,15	5,37
O_7	26,54	„	„
	100,00.		

Die Richtigkeit der Formel : $C_{24}\ H_{11}\ O_7$ ist nicht weiter constatirt; Bothe nimmt dieselbe an, weil durch sie das Oxypeucedanin in eine einfache Beziehung zum Peucedanin kommt: Es ist nämlich : $C_{24}\ H_{12}\ O_6 + O_2 = C_{12}\ H_{11}\ O_7 + HO$. Alte Wurzeln sollen mehr Oxypeucedanin liefern; übrigens gelang es Bothe nicht, durch Oxydation aus Peucedanin Oxypeucedanin zu erhalten.

Nitropeucedanin. Bringt man Peucedanin mit Salpetersäure von 1,21 spec. Gew. zusammen und erwärmt bis ungefähr 60°, so löst es sich langsam unter gelber Färbung der Flüssigkeit auf. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer blätterig krystallinischen Masse. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Nitropeucedanin in der Form farbloser, biegsamer Krystallblättchen, die in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich, in Wasser fast unlöslich sind. Beim Erhitzen tritt erst über 100° Schmelzung und gleichzeitige Zersetzung ein. Auf dem Platinblech verbrennt es mit leuchtender, rufsender Flamme,

---

*) I. 0,220 Substanz 0,547 CO_2 und 0,102 HO.
II. 0,184 Substanz 0,460 CO_2 und 0,089 HO, woraus im Original unrichtig berechnet wird :

	I.	II.
C	68,13	67,95
H	5,35	5,38.

ähnlich wie Peucedanin, aber unter Entwickelung von salpetriger Säure. Bothe stellt für diesen Körper die Formel:

$$C_{24}\ H_{10}\ N\ O_9$$

auf; die Bildung desselben wird derjenigen anderer Nitroverbindungen analog, wenn man die Formel: $C_{24}\ H_{11}\ N\ O_{10}$ annimmt; die Analysen stimmen, *richtig* berechnet, weder mit der einen, noch mit der andern Formel. Es ist nämlich:

	berechnet		berechnet	gefunden *)	
				I.	II.
C_{24}	60,00	C_{24}	57,8	59,2	59,7
H_{10}	4,16	H_{11}	4,4	4,2	4,0
N	5,83	N	5,6	5,2	4,7
O_9	30,01	O_{10}	32,2	»	»
	100,00		100,0.		

Styphninsäure. Bei der Darstellung des Nitropeucedanins wird diese Säure häufig neben Oxalsäure erhalten. Bothe stellte das Ammoniaksalz der Säure dar und erhielt bei der Analyse Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des neutralen styphninsauren Ammoniaks übereinstimmen. Bei der Analyse des Silbersalzes berechnet Bothe 50,25 pC. Silberoxyd, übereinstimmend mit dem Silberoxydgehalt des styphninsauren Silberoxyds nach Erdmann's Bestimmung.

---

*) In der Originalabhandlung ist angegeben:
I. 0,330 Substanz 0,7165 Kohlensäure, 0,1255 Wasser.
II. 0,428 Substanz 0,937 Kohlensäure, 0,154 Wasser.
I. 0,320 Grm. Substanz 14 CC. Stickstoff bei 8°,5 C. und 744,4 MM. Barom.
II. 0,585 Grm. Substanz 22 CC. Stickstoff bei 8° C. und 762,5 MM. Barom.
Hieraus berechnet Bothe, wie er sagt, nach Marchand's Tabellen:

	I.	II.
Kohlenstoff	60,06	60,02
Wasserstoff	4,21	4,20
Stickstoff	5,50	5,95
Sauerstoff	30,23	29,83
	100,00	100,00.

Die angegebenen Zahlen (0,429 Grm. Salz und 0,231 Grm. Chlorsilber) geben indessen nur 43 pC. Silberoxyd.

Nitropeucedaninamid. Das Nitropeucedanin nimmt bei 100° trocknes Ammoniakgas auf und verwandelt sich hierbei in einen in Alkohol ziemlich leicht in der Siedehitze löslichen Körper, welcher beim Erkalten in fast demantglänzenden Prismen des rhombischen Systems krystallisirt. Bei einem quantitativ angestellten Versuch, bei welchem trocknes Ammoniakgas über Nitropeucedanin geleitet und das austretende Wasser in einer Kaliröhre gesammelt wurde, giebt Bothe an, folgende Resultate erhalten zu haben :

		Nach dem Versuch	
20,755	Gefäfs	wog dasselbe	22,014
0,624	Substanz		21,379
21,379		Zunahme	0,635.

Kalirohr 37,963 nach dem Versuch
37,931 vor dem Versuch
0,032 Zunahme.

Hieraus schliefst Bothe, dafs $C_{24}\ H_{10}\ N\ O_9$, 1 Aeq. Ammoniak aufgenommen und 1 Aeq. Wasser abgegeben habe und zwar auf 0,624 Grm. Substanz :

berechnet		gefunden
0,643 Grm.	Zunahme im Ammoniakapparat	0,635 Grm.
0,025 Grm.	Zunahme im Kalirohr . . .	0,032 „

Auch hier finden sich einige Irrthümer; nach obiger Formel sollte 1 Aeq. (240 Th.) Nitropeucedanin 17 Ammoniak aufnehmen und 9 Wasser abgeben; die Gewichtszunahme des Apparates mit Nitropeucedanin müfste hiernach 3,3 pC. oder auf 0,624 Grm. Substanz 0,020 Grm. betragen; das Kalirohr hätte um 0,023 an Gewicht zunehmen müssen. Die Angaben Bothe's erscheinen hiernach unverständlich.

Das Nitropeucedaninamid gab bei der Analyse :

	berechnet	gefunden *)
C_{24}	58,06	58,0
H_{12}	4,83	4,6
N_2	11,29	10,9
O_8	25,92	„
	100,00.	

Das Nitropeucedaninamid läfst sich auch durch Behandlung des Nitropeucedanins mit Ammoniak und Alkohol, obgleich weniger vortheilhaft, darstellen. Schwache Säuren zersetzen es in der Kälte nicht, wohl aber in der Wärme; die Füssigkeit enthält nach dem Kochen Nitropeucedanin und ein Ammoniaksalz gelöst. Ebenso wird Ammoniak beim Kochen mit Kali allmählig entbunden.

Das Nitropeucedaninamid ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich. Die alkoholische Lösung desselben scheidet es auf Zusatz von Wasser allmählig aus, wobei die Flüssigkeit im auffallenden Lichte lasurblau, im durchfallenden Licht gelb gefärbt erscheint.

Zusammensetzung des Imperatoriaöles.

Hirzel **) hat das durch Destillation der gestofsenen Wurzeln von *Imperatoria ostruthium* mit Wasser erhaltene Oel einer Untersuchung unterworfen. Das bei der Destillation erhaltene Wasser zeigte auf der Oberfläche eine nicht beträcht-

*) 0,192 Substanz 0,080 Wasser.
0,292 Substanz 0,621 Kohlensäure.
0,234 Substanz 21 CC. Stickstoff bei 10° C. und 766,4 MM. Barom., woraus Bothe ungenau berechnet:

Kohlenstoff	57,85 pC.
Wasserstoff	4,89 „
Stickstoff	11,09 „

**) Journ. für pract. Chem. XLVI, 292.

liche Oelschichte. Das Wasser wurde mit Aether geschüttelt und durch Verdunstung des Aethers das Oel gewonnen. Das braune Oel wurde nochmals mit Wasser destillirt und hierbei eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack erhalten. Diese verbrennt mit heller, rufsender Flamme; sie fängt bei 170° an zu sieden, worauf der Siedepunkt fortwährend steigt.

Die Analyse ergab für dieses Oel, sowie für die durch fractionirte Destillation aus ihm erhaltenen Portionen (nach dem Trocknen?) folgende Zusammensetzung:

	Imperatoriaöl	Destillat bei 170—180°		Destillat bei 200—220°	
Kohlenstoff	85,57	84,80	85,05	81,43	81,74
Wasserstoff	11,45	11,38	11,50	11,32	11,27
Sauerstoff	2,98	3,82	3,45	7,25	6,99
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Es scheint hieraus hervorzugehen, dafs dieses Oel ein Gemenge eines sauerstofffreien und eines sauerstoffhaltigen Oeles ist. Durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure wurde aus dem Oel eine wasserhelle, rosmarinähnlich riechende Flüssigkeit erhalten, welche folgende Zusammensetzung besafs:

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	5	88,23	87,76
Wasserstoff	4	11,77	11,76
		100,00	99,52.

Durch Behandlung mit Chlorwasserstoff erhält man aus diesem Kohlenwasserstoff einen flüssigen Camphor von angenehmem Geruch und aromatischem Geschmack.

Die Analyse desselben ergab:

	Aeq.	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	30	75,00	74,99
Wasserstoff	25	10,42	10,86
Chlor	1	14,58	13,28
		100,00	100,00.

Folgende Formeln zeigen das Verhältnifs dieser Verbindung zu den salzsauren Verbindungen anderer Oele :

Salzsaures	Citronenöl	$C_{10} H_8 + H Cl$
„	Terpentinöl	$2 (C_{10} H_8) + 2 H Cl$
„	Imperatoriaöl	$3 (C_{10} H_8) + H Cl$
„	Pomeranzenöl	$3 (C_{10} H_8) + 2 H Cl.$

Hirzel giebt dem ursprünglichen Oel die Formel: $C_{40} H_{33} O$ und dem zweiten Destillationsproduct die Formel : $C_{30} H_{26} O_2$. Dieselben stimmen übrigens in Betreff des Wasserstoffgehalts nicht mit der Analyse überein und sind um so mehr werthlos, als die analysirten Stoffe offenbar Gemenge waren.

Cerinin.

Bei der Untersuchung einer, bei Gerstewitz, in der Nähe von Merseburg vorkommenden Braunkohle, erhielt Wackenroder *) durch Ausziehen derselben mit heifsem Aether ein wachsartiges Fett, welches bei gewöhnlicher Temperatur weich und knetbar, bei 100° flüssig ist. Es ist in Weingeist schwer löslich, liefert bei der trocknen Destillation ein krystallinisches Sublimat. Es läfst sich nicht verseifen.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurde die Zusammensetzung erhalten :

Kohlenstoff	78,2	77,6	76,7	78,1
Wasserstoff	12,3	12,1	12,0	11,1
Sauerstoff	9,5	10,3	11,3	10,8
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Wackenroder berechnet hieraus die Formel: $C_{20} H_{19} O_2$, und bezeichnet den Stoff mit dem Namen Cerinin. Die bei

*) Archiv der Pharm. LX, 23.

100° getrocknete Braunkohle enthielt mehr als 17,9 pC. dieses Stoffes. Zur Feststellung der Eigenthümlichkeit des Cerinins bedarf es indessen weiterer Versuche.

Darstellung des Santonins.

Calloud *), Apotheker in Anneci, empfiehlt folgende Bereitungsweise des Santonins: 10 Kilogramme Wurmsamen, 80 Liter Wasser und 600 Grm. Aetzkalk werden zusammen gekocht; nach einiger Zeit trennt man die Flüssigkeit von dem Absatz durch einen leinenen Sack, wäscht den Rückstand aus und prefst ihn zuletzt stark. Da der Wurmsamen durch einmalige Behandlung nicht erschöpft ist, so wiederholt man am besten die Operation noch zweimal. Die Lösung scheidet allmählig einen stark gefärbten Absatz ab, den man entfernt, worauf sie bis auf 10—12 Liter eingeengt wird. Man fällt nun durch überschüssige Salzsäure das Santonin, läfst 5 Tage lang stehen und wäscht den Niederschlag mit etwa 1 Liter heifsem Wasser, vertheilt ihn hierauf in 50 Grm. wässerigem Ammoniak, worin sich eine harzartige Substanz löst, welche man durch Waschen mit kaltem Wasser entfernt. Das zurückbleibende Santonin mufs noch aus Weingeist unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisirt werden. Der zuerst erhaltene, stark gefärbte Kalkabsatz enthält noch Santonin; er wird daher mit der Flüssigkeit, aus welcher durch Salzsäure das Santonin gefällt wurde, vermischt und das frei gewordene Santonin auf die angeführte Weise mit Ammoniak behandelt.

*) Journ. de Pharm. T. V, p. 106.

Gänsegalle.

Th. Marsson *) hat die Galle gemästeter Gänse untersucht und in 100 Theilen der frischen Galle gefunden :

Fett und Cholsterin	0,36
Schleim	2,56
Gallenstoff nebst Farbstoff (in Alkohol löslicher und in Aether unlöslicher Theil)	17,06
Wasser	80,02
	100,00.

Die Menge der in der Gallenblase einer Gans (von 16 Pfund) enthaltenen Galle beträgt im Durchschnitt 3 Grammen; die Galle reagirt sauer, ist intensiv dunkelgrün gefärbt und besitzt eine dickliche, aber nicht fadenziehende Beschaffenheit. 100 Thle. frische Galle hinterlassen 2,08—1,85 pC. Asche, welche mit Säuren braust, Chlor, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Natron und etwas Magnesia enthält.

Der nach dem Verfahren von Bensch **) von Schleim und Fett befreite Gallenstoff gab bei der Analyse, nach dem Trocknen bei 110° :

Kohlenstoff	57,19	„
Wasserstoff	8,39	„
Stickstoff	3,48	„
Schwefel	6,23	6,45
Sauerstoff	19,82	„
Natron	4,78	„

Diese Zusammensetzung kommt mit derjenigen überein, welche Bensch für die Hühnergalle fand.

Der gereinigte Gallenstoff besitzt einen anfangs süfslichen, später bitteren Geschmack; er wird nicht von Essigsäure, Silber-,

*) Archiv der Pharm. Bd. 58, S. 138.

**) Diese Annalen Bd. LXV, S. 194.

Blei- und Quecksilberlösung gefällt; Chlorbarium, Chlorcalcium und Salzsäure bewirken einen starken, zusammenbackenden Niederschlag. Bleiessig bringt gleichfalls einen pflasterartigen Niederschlag hervor. Die alkoholische Gallenlösung giebt, mit Aether versetzt, Krystalle, welche unter dem Mikroscop als rhombische Tafeln erscheinen. Mit Schwefelsäure und Zucker giebt sie die purpurviolette Färbung.

Marsson schliefst aus diesem Verhalten der Galle gegen Reagentien, dafs dieselbe eine eigenthümliche, von der Choleïnsäure verschiedene, schwefelhaltige Säure enthalte, für welche er den Namen *Chenocholinsäure* vorschlägt. Diese Annahme wäre indessen noch durch eine ausgedehntere Untersuchung zu bestätigen.

Zucker in der Leber.

Bernard und Barreswil *) haben in dem wässerigen Auszug der Leber verschiedener Thiere, auch solcher, welche ausschliefslich mit Fleisch gefüttert wurden, Zucker nachgewiesen. Es gelang ihnen nicht, den Zucker für sich in fester Form darzustellen, sondern sie wiesen ihn durch Ausziehen der Leber mit Wasser und Gährenlassen des Extractes nach. In allen Fällen liefs sich durch Destillation nach der Gährung Alkohol darstellen. In dem Laboratorium zu Giefsen sind diese Versuche wiederholt worden; die zerhackte Leber wurde mit Alkohol ausgezogen, die Lösung im Wasserbad verdunstet und durch wiederholten Zusatz von Wasser und Abdampfen der zugesetzte Alkohol entfernt. Nach dem Zusatz von Hefe und Wasser zu dem Rückstand trat eine deutliche Gährung ein und

*) Compt. rend. XXVII, 514.

es liefs sich eine ansehnliche Menge von Alkohol durch Destillation gewinnen. Ein zweiter Versuch ohne alle Anwendung von Alkohol gab dasselbe Resultat. Bei Versuchen mit der Leber von Hunden, welche seit Wochen vegetabilische oder animalische Kost genossen hatten, wurde kein Unterschied wahrgenommen.

Zucker im Eiweifs.

Budge *) hat vor Kurzem die Beobachtung mitgetheilt, dafs in dem Hühnereiweifs ein Stoff vorhanden sey, welcher mit Kupferlösung die Reaction des Traubenzuckers gebe. Aldrigde **) hat nun den Beweis geliefert, dafs dieser Körper wirklich Traubenzucker ist, indem er Eiweifs aus Hühnereiern in Weingeist von 0,850 vertheilte, durch Erhitzen coagulirte und das Filtrat eindampfte. Durch Aufnehmen des Rückstandes in kochendem Weingeist gelang es ihm, Traubenzucker in körnigen Krystallen darzustellen.

Harmalaroth.

Das Göbel'sche Verfahren zur Darstellung des Harmalafarbstoffes ist noch ein Geheimnifs, das indessen von der russischen Regierung gekauft werden wird, um es zu veröffentlichen.

Man kann die Harmalasamen leicht in einen rothen Farbstoff umändern, wenn man sie, gepulvert, in einer verschlossenen Flasche mit Alkohol stark anfeuchtet und dann ruhig stehen

*) Diese Annalen Bd. LXIII, S. 127.

**) Pharm. Centralbl. 1849, S. 445.

läfst. Nach Verlauf einer Woche hat das Pulver eine rothe Farbe angenommen, die durch weiteren Zusatz von Alkohol lebhafter und reiner wird. Durch zweiwöchentliches Stehen und Anwendung von ½ Thl. 80 pC. Alkohol hat Fritzsche *) ein sehr vollkommenes Product erhalten. Diese Darstellungsmethode gründet sich auf eine alte Vorschrift, worin statt Alkohol eine Auflösung von Salpeter und Salmiak in Kornbranntwein empfohlen wird. Das Göbel'sche Verfahren mufs davon verschieden seyn, weil nach ihm der Farbstoff schon in Zeit von ¼ Stunde fertig seyn soll.

Bei der Bildung des rothen Farbstoffs findet keine Oxydation statt, da derselbe auch in verschlossenen Gefäfsen entsteht.

Der rothe Farbstoff wird aus seinen Auflösungen in Säuren durch Alkalien als flockiger, unkrystallinischer Niederschlag erhalten, der das Filter verstopft und in Wasser nur sehr wenig löslich ist. Beim Trocknen verliert er seine schön purpurrothe Farbe und wird dunkelfarbig, grünschillernd. Hierbei scheint er schon eine Veränderung erlitten zu haben.

Sandelholz.

Leo Meier **) hat aus dem rothen Sandelholz (Pterocarpus santalinus L.) sechs verschiedene Substanzen dargestellt, welche indessen nicht alle als eigenthümlich characterisirt sind. Wir entnehmen der Untersuchung, welche keine analytischen Angaben enthält, Folgendes:

Santalsäure wird aus dem geraspelten Sandelholz mit Aether ausgezogen und hinterbleibt nach dem Abdampfen der roth-

*) Bulletin de St. Pétersbourg, und Journ. für pract. Chem. XLIII, 155.
**) Archiv de Pharm. LV, 285 und LVI, 41.

gelben Lösung in kleinen, sehr dunkel gefärbten Krystallen. Zur Reinigung werden dieselben mit Wasser ausgekocht, worauf der Rückstand sich in kaltem Aether, oder Alkohol vollständig löst.

Die weingeistige Lösung fällt man mit Bleizucker und kocht den violetten Niederschlag mehrmals mit Weingeist, worauf der Rückstand mit Weingeist übergossen und durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. Beim Abdampfen der rothen Lösung erhält man die Santalsäure von schön rother Farbe, ohne Geruch und Geschmack, in kleinen Krystallen. Die alkoholische Lösung derselben röthet Lackmuspapier, wird aber von Baryt, Silber- und Kupferlösung in der Kälte nicht gefällt; beim Kochen mit den beiden letzten Salzen scheidet sich ein gefärbter Niederschlag aus.

Zinnchlorür und Eisenchlorid geben keine Veränderung. Ammoniak und Kali lösen die Säure leicht mit violetter Farbe auf. Beim Erhitzen auf 104° schmilzt die Säure, wird harzartig, bläht sich in höherer Temperatur auf und verbrennt mit heller Flamme, unter Hinterlassung einer grauen Asche. Durch concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wird die Säure beim Erhitzen zersetzt.

Die santalsauren Alkalien erhält man durch Auflösen der Säure in Kali- oder Natronlauge, durch Abdampfen als amorphe, violette Masse. Die Lösung des Ammoniaksalzes verliert beim Abdampfen Ammoniak. Die Salze der Erdalkalien und schweren Metalloxyde, welche in Wasser unlöslich, in Weingeist meistens löslich sind, werden durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalz als violette Pulver erhalten. Nur das Silbersalz ist braun gefärbt.

Die Lösung, aus welcher durch essigsaures Bleioxyd das santalsaure Bleioxyd abgeschieden wurde, giebt nach Entfernung des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff einen rothgelben, klebrigen Rückstand, der in Weingeist leicht löslich, in Wasser

und kaltem Aether unlöslich ist. Derselbe reagirt neutral und giebt mit Metallösungen keine Niederschläge. Meier nennt ihn Santaloxyd und schreibt ihm die Fähigkeit zu, mit Säuren Verbindungen einzugehen, welche, die Salpetersäure ausgenommen, unkrystallisirbar sind. Alle röthen Lackmuspapier.

In der wässerigen Abkochung des Sandelholzes unterschied Meier mehrere braune bis rothe, amorphe, meist harzähnliche Stoffe, welche er mit den Namen Santalid, Santaloïd, Santaloïdid und Santalidid belegte.

Wirkung der pankreatischen Flüssigkeit bei der Verdauung.

Bernard *) ist durch eine Reihe sorgfältiger Versuche zu dem Schlusse gelangt, dafs die pankreatische Flüssigkeit, ausschliefslich aber anderen Flüssigkeiten der Eingeweide, die Bestimmung hat, die neutralen, in den Nahrungsmitteln enthaltenen fetten Substanzen zu verdauen und dieselben auf diese Weise zur Absorption durch die Chylusgefäfse tauglich zu machen.

Bernard benutzte zur Gewinnung der pankreatischen Flüssigkeit die Methode von Magendie, Gmelin und Tiedemann; während der Verdauung erhält man die reichlichsten Mengen davon. Wird das Thier in Folge der Operation von Fieber ergriffen, so nimmt die Menge der pankreatischen Flüssigkeit zu, aber sie hat ihre characteristischen Eigenschaften verloren.

Die normale pankreatische Flüssigkeit des Hundes ist farblos, hell, schleimig und klebrig; sie fliefst in grofsen, perlartigen oder syrupdicken Tropfen und schäumt beim Schütteln. Diese Flüs-

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXV, p. 474.

sigkeit besitzt keinen characteristischen Geruch und bringt auf der Zunge das Gefühl einer schleimigen Flüssigkeit hervor; sie hat aufserdem einen etwas salzigen, dem des Blutserums ähnlichen Geschmack. Sie reagirt immer entschieden alkalisch. Bei gelinder Wärme coagulirt die Flüssigkeit zu einer Masse und verwandelt sich in eine feste Substanz von sehr weifser Farbe. Diese Coagulation gleicht vollkommen der des Eiweifses. Auch wird der pankreatische Saft von concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure gefällt. Metallsalze, Holzgeist und Weingeist coaguliren gleichfalls die organische Substanz des pankreatischen Saftes vollständig. Essigsäure, Milchsäure und verdünnte Salzsäure fällen sie nicht. Auch die Alkalien bringen darin keinen Niederschlag hervor und sie lösen selbst die durch Hitze, Säuren oder Alkohol coagulirte Substanz wieder auf.

Wie bei dem Hund, ist auch bei dem Pferd, dem Kaninchen, Hühnern und Tauben der pankreatische Saft eine mehr oder weniger fadenziehende Flüssigkeit von alkalischer Reaction, die durch Erhitzen vollständig coagulirt wird.

Die Substanz des pankreatischen Saftes ist übrigens verschieden von dem Eiweifs, dem sie in vielen Beziehungen gleicht. Coagulirt man z. B. den pankreatischen Saft mittelst absolutem Alkohol und trocknet das Gefällte bei gelinder Wärme, so löst sich dieses wieder vollständig in Wasser auf, während das coagulirte Albumin sich nicht mehr löst.

Mengt man bei einer Temperatur von 38—40° pankreatische Flüssigkeit mit Oel, Butter oder Fett, so sieht man, dafs die fette Substanz augenblicklich und vollständig in eine Emulsion verwandelt wird. Es entsteht eine weifsliche, rahmartige Flüssigkeit, die dem Chylus vollkommen gleicht. Bei genauerer Prüfung findet man, dafs das Fett hierbei eine chemische Zersetzung erlitten hat; in der That verändert sich die alkalische Reaction der pankreatischen Flüssigkeit sehr bald in eine saure, und es

liefs sich leicht nachweisen, dafs das Fett in fette Säure und Glycerin zersetzt worden war. Wenn man mit Butter operirt, so bemerkt man bald den eigenthümlichen Geruch der flüchtigen Säuren der Butter.

Dem pankreatischen Saft kommt von allen Flüssigkeiten des thierischen Organismus die Eigenschaft allein zu, die Fette in Emulsion zu verwandeln und sie zu zersetzen. Weder Galle, noch Speichel, Magensaft, Blutserum u. s. w. verhielt sich ähnlich.

In ähnlicher Weise, wie aufserhalb des Organismus, wirkt auch der pankreatische Saft in dem Körper der Thiere. Verbindet man Hunden die pankreatischen Gänge, so geht das Fett durch den Darmkanal ohne Veränderung; der Chylus wird hierbei durchsichtig, farblos und frei von jeder Fettsubstanz. Bei dem Kaninchen läfst sich leicht beobachten, wie erst in Folge des Hinzutretens von pankreatischer Flüssigkeit der Chylus weifs und emulsionartig wird.

---

d. Analytische Beiträge.

Anwendung des Salmiaks in der analytischen Chemie.

H. Rose *) wendet den Salmiak, ähnlich wie früher zur quantitativen Bestimmung von arsen-, antimon- und zinnsauren Salzen **), jetzt auch bei quantitativen Untersuchungen von Verbindungen anderer metallischen Säuren mit Basen an, und auch selbst bei der Untersuchung von solchen Salzen, deren Metalle durch das Chlorammonium nicht als flüchtige Chloride verjagt werden können.

*) Pogg. Annalen Bd. 74, S. 562.

**) Diese Annalen Bd. 68, S. 373.

Zu diesen metallischen Säuren gehört namentlich die *Titansäure*, welche mit Salmiak ohne Gewichtsverlust geglüht werden kann. Ist die Titansäure mit einem feuerbeständigen Alkali in Verbindung, so wird das Alkali in ein Chlormetall verwandelt, welches mit Titansäure vermengt zurückbleibt. Durch die hierbei stattfindende Gewichtszunahme läfst sich die Menge des Alkali's berechnen, indem 35,5 — 8 = 27,5 Zunahme 1 Aeq. Alkalimetall entspricht. Aufserdem kann man durch Behandlung des geglühten Rückstandes mit Wasser das gebildete Chlormetall von der unlöslichen Titansäure trennen und das Gewicht beider bestimmen.

Weber erhielt bei der Analyse der, durch Schmelzen von Titansäure mit überschüssigen kohlensauren Alkalien und Auswaschen mit kaltem Wasser dargestellten, sauren titansauren Alkalien folgende Resultate :

	I.	II.	III.	IV.		berechnet
Titansäure	77,36	76,76	76,70	75,20	6 TiO_2	76,46
Kali	13,46	13,68	14,56	14,56	KO	14,96
Wasser	9,18	9,18	8,74	8,74	3 HO	8,58
	100,00	99,62	100,00			100,00.

Zur Trennung der Titansäure von dem Zinnoxyd läfst sich der Salmiak nicht anwenden, da aus einem Gemenge der beiden Oxyde, wenn es mit Salmiak geglüht wird, sich neben Zinnchlorid-Ammoniak auch Titanchlorid verflüchtigt.

Schwefelsaures Kali wird beim Glühen mit Salmiak in Chlorkalium verwandelt; das Gemenge schäumt und steigt hierbei; bei starkem Glühen im Platintigel verflüchtigt sich etwas Chlorkalium, was bei gelinderer Hitze im Porcellantiegel nicht der Fall ist.

Schwefelsaurer Baryt wird ebenfalls von Salmiak zerlegt, doch gelingt es nur durch langes Schmelzen und wiederholtes Pulvern der erkalteten Masse, den schwefelsauren Baryt vollständig in Chlorbarium überzuführen.

Selensaurer Baryt verwandelt sich beim Glühen mit Salmiak in ein Gemenge von viel selenigsaurem Baryt mit Chlorbarium, welches durch etwas freies Selen braun gefärbt ist.

Geglühte *Thonerde* verflüchtigt sich, wenn sie fein gepulvert mit Salmiak gemengt und geglüht wird, zum größten Theil; der Rückstand ist durch das Glühen so dicht geworden, daſs er der Zerlegung durch Salmiak widersteht. Man muſs daher bei der Analyse die durch kohlensaures Ammoniak aus sauren Lösungen gefällte Thonerde vor dem Glühen vollständig durch Auswaschen von Salmiak befreien.

Schwefelsaure Thonerde hinterläſst, mit Salmiak geglüht, gar keinen Rückstand; bei Alaun dagegen bleibt bei gleicher Behandlung neben Chlorkalium eine gewisse Menge von Chloraluminium. *Beryllerde* verhält sich gegen Salmiak der Thonerde ähnlich.

Wird *Eisenoxyd* mit Salmiak gemengt geglüht, so schmilzt die Masse und steigt. Es verflüchtigt sich viel Eisen als Chlorid und auf dem Deckel des Tiegels setzt sich Eisenoxyd von krystallinischer Beschaffenheit fest an.

Manganoxyd-oxydul mit Salmiak bei Abschluſs der Luft geglüht, wird zum Theil in Manganchlorür verwandelt.

Nickel- und Kobaltoxyd werden beim Glühen mit Salmiak vollständig reducirt. Auch *Wismuthoxyd* giebt, mit Salmiak geglüht, unter lebhafter Verpuffung metallisches Wismuth.

Chlorsilber wird beim Glühen mit Salmiak nicht verändert; *Silberoxyd* dagegen wird zum Theil in metallisches Silber, zum Theil in Chlorsilber verwandelt.

Bleioxyd verwandelt sich beim Glühen mit Salmiak in Chlorblei, das bei Luftzutritt und erneutem Salmiakzusatz sich gänzlich verflüchtigen kann.

Schwefelblei giebt, mit Salmiak geglüht, einen geschmolzenen schwarzbraunen Rückstand, eine Verbindung von Chlor- und Schwefelblei.

Beim Glühen mit Salmiak verflüchtigt sich das *Zinnoxyd* vollständig.

Zinkoxyd giebt beim Glühen mit Salmiak geschmolzenes Chlorzink, das sich bei Zutritt der Luft und in einer Atmosphäre von Salmiak leicht gänzlich verflüchtigt. Auch schwefelsaures Zinkoxyd wird bei wiederholtem Glühen mit Salmiak endlich ganz verflüchtigt.

Chromoxyd wird beim Glühen mit Salmiak nicht verändert; neutrales *chromsaures Kali* dagegen in ein Gemenge von Chromoxyd und Chlorkalium verwandelt, so dafs man dieses Salz auf diese Weise leicht analysiren kann.

Salpetersaures Uranoxyd wird beim Glühen mit Salmiak in Uranoxyd-oxydul verwandelt.

Künstlich bereitete *Kieselsäure* verliert durch Behandlung mit Salmiak an Gewicht; *kieselsaures Natron* wird beim Glühen mit Salmiak nur zum kleinsten Theil zersetzt.

Pyrophosphorsaures Natron wird beim Glühen mit Salmiak in der Weise zersetzt, dafs sich Chlornatrium bildet und Phosphorsäure zum Theil als Chlorid ausgetrieben wird. Jamieson*) hat bekanntlich schon vor längerer Zeit nachgewiesen, dafs der Rückstand ein Gemenge von Chlornatrium und metaphosphorsaurem Natron ist.

Phosphorsaure Kalkerde wird beim Glühen mit Salmiak nicht verändert.

Dafs beim Glühen von *antimonsaurem Natron* mit Salmiak das Antimon vollständig verflüchtigt wird, ist schon früher mitgetheilt worden. Dasselbe geschieht beim Glühen des Schlippe'schen Salzes (Schwefelantimon-Schwefelnatrium). Es bleibt im Rückstand reines Chlornatrium. Rose konnte hierbei die Angabe von Rammelsberg bestätigen, dafs das Schlippe'-

*) Diese Annalen Bd. 59, S. 350.

sche Salz 18 Aeq. Wasser enthält (nicht 20, wie Schlippe angiebt).

Aufser arseniksaurem Natron wird auch arseniksaurer Kalk beim Glühen mit Salmiak zersetzt und sämmtliches Arsenik verflüchtigt, wenn gleich in letzterem Falle schwieriger. Arseniksaure Magnesia wird dagegen von Salmiak nicht zersetzt, wohl aber vollständig beim Glühen mit schwefelsaurem Ammoniak.

Borax erleidet beim Glühen mit Salmiak keine Veränderung.

Fluornatrium, *Bromnatrium* und *Jodkalium* verhalten sich gegen Salmiak beim Glühen ziemlich gleich. Sie erleiden wohl eine Zersetzung, die aber stets unvollständig bleibt, so dafs der Rückstand noch ziemlich viel Fluor, Brom oder Jod enthält.

Salpetersaures Kali wird leicht und vollständig beim Glühen mit Salmiak in Chlorkalium verwandelt.

Verfahren zur Entdeckung von Jod und Brom.

A. Reynosó *) schlägt zur Entdeckung geringer Mengen von *Jod* folgendes Verfahren vor. In eine Proberöhre bringt man ein Stück Bariumhyperoxyd, destillirtes Wasser, Salzsäure und etwas Stärkekleister und wartet bis Gasblasen an die Oberfläche kommen; man setzt nun das Jodür zu, wodurch augenblicklich eine bei etwas bedeutendem Jodgehalt rothblaue, bei gröfserem Gehalt eine tiefblaue Färbung eintritt. Man vermeidet durch dieses Verfahren die zerstörende Einwirkung, welche überschüssiges Chlor auf die durch Jod gefärbte Stärke durch Bildung von Chlorjod ausübt. Bei der Prüfung auf *Brom*

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XXVI, p. 285.

verfährt man in gleicher Weise, nur setzt man statt Stärkekleister Aether zu. Uebrigens kann man auch Stärkekleister nehmen, welcher bekanntlich durch Brom röthlich-gelb gefärbt wird.

Trennung einiger Metalle mittelst Schwefelwasserstoff auf trocknem Weg.

Ebelmen*) benutzt die Unlöslichkeit einiger auf trocknem Wege erzeugten Schwefelmetalle in verdünnten Säuren zur Trennung von anderen Metallen, deren Schwefelverbindungen stets in verdünnten Säuren löslich sind. So scheidet er insbesondere Mangan von Nickel und Kobalt. Das Verfahren ist im Allgemeinen folgendes. Die durch Kalilauge aus der wässerigen Salzlösung gefällten Oxyde werden ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Man wägt dieselben und erhitzt sie auf einem Platin- oder Porcellanschiffchen in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas bis zur dunklen Rothglühhitze, worauf man in dem Strom erkalten läfst. Man nimmt das Schiffchen aus der Röhre und digerirt es einige Stunden in der Kälte mit Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert ist. Hierbei löst sich Mangan auf, während die Schwefelmetalle von Nickel und Kobalt zurückbleiben.

Trennung von *Kobalt* oder *Nickel* von *Mangan*. Man verfährt genau in der beschriebenen Weise und fällt aus der salzsauren Lösung, nach vorhergehendem Erhitzen bis zum Kochen, das Mangan mit Kali. Die Menge des Kobalts oder Nickels liefse sich aus dem Unterschiede berechnen; besser aber löst

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. XXV, 92.

man den in verdünnter Salzsäure unlöslichen Rückstand in Salpetersäure und schlägt gleichfalls durch Kali nieder.

Ebelmen prüfte das Verfahren an Mischungen, deren Zusammensetzung er kannte und erhielt folgende Resultate:

Zusammensetzung		Manganoxydoxydul	Kobaltoxyd
I. Zufolge der	Mischung	0,300 Grm.	0,300 Grm.
„ „	Analyse	0,302 „	0,303 „
II. „ „	Mischung	0,481 „	0,090 „
„ „	Analyse	0,486 „	0,092 „
III. „ „	Mischung	0,023 „	0,980 „
„ „	Analyse	0,028 „	Nicht bestimmt
IV. „ „	Mischung	0,963 „	0,012 Grm.
„ „	Analyse	Nicht bestimmt	0,012 „

In dem erhaltenen Manganoxydoxydul liefs sich qualitativ kein Kobalt und in dem Kobaltoxyd kein Mangan nachweisen. Der geringe Ueberschufs an Mangan, welchen die Analyse ergab, schreibt E. auf Rechnung einer geringen Unreinigkeit der zum Fällen benutzten Kalilauge.

Zusammensetzung		Manganoxydoxydul	Nickeloxyd
Zufolge der	Mischung	0,321 Grm.	0,179 Grm.
„ „	Analyse	0,320 „	0,178 „

Zink läfst sich in dieser Weise nicht von *Mangan* trennen, weil das Schwefelzink sich mit der Zeit in verdünnter Salzsäure löst, Essigsäure dagegen das geglühte Schwefelmangan nicht vollständig aufnimmt. Ebensowenig kann man Eisen und Kobalt nach demselben Verfahren scheiden, weil das geglühte Schwefeleisen bei Gegenwart von Schwefelkobalt von der verdünnten Salzsaure nicht vollständig gelöst wird.

Ebelmen wendet ferner die Flüchtigkeit einiger Schwefelmetalle in der Hitze zur Scheidung von nichtflüchtigen Schwefelmetallen an.

Trennung des Arseniks von Eisen. Das aus einer Lösung von Eisen und überschüssiger Arsensäure mit Ammoniak

gefällte arsensaure Eisenoxyd besitzt der angewandten Menge von Eisen zufolge die Zusammensetzung : 2 Fe_2 O_3, As O_5. Eine gewogene Menge desselben wurde im Strom von Schwefelwasserstoffgas einer schwachen Glühhitze ausgesetzt. Es blieb Schwefeleisen von metallähnlichem Glanz zurück, welches in Königswasser aufgelöst und durch Ammoniak gefällt, geglüht und gewogen wurde. Es enthielt keine Spur von Arsenik.

Bei der Prüfung dieses Verfahrens fand E. die Zusammensetzung :

	Rechnung	Versuch I.	Versuch II.
Eisenoxyd	56,4	56,3	56,5
Arsensäure (Unterschied)	43,6	43,7	43,5
	100,0	100,0	100,0.

E. schlägt dasselbe Verfahren zur Trennung von Zinn und Arsenik vor; auch führt er einen derartigen Versuch an, in welchem er indessen 82,4 statt 84,3 pC. Zinnoxyd erhielt. Dasselbe war frei von Arsenik.

Bestimmung der Phosphorsäure und Trennung derselben von den Basen.

H. Rose *) hat die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure einer vergleichenden Prüfung unterworfen.

Ist Phosphorsäure allein in Wasser aufgelöst, so wird sie am besten dadurch bestimmt, dafs sie mit einer gewogenen Menge geglühten Bleioxyds abgedampft und der Rückstand geglüht wird. Bei Gegenwart nicht flüchtiger Basen oder Säuren wird die Phosphorsäure am genausten als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt; es ist bekannt, dafs hierzu Meta- und

*) Pogg. Ann. Bd. LXXVI, S. 218—260.

Pyrophosphorsäure zuvor durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in gewöhnliche Phosphorsäure übergeführt werden müssen. Auch die übrigen hierbei zu beobachtenden Verhältnisse, Fällen in der Kälte oder bei gelinder Wärme (30°) mit überschüssigem Ammoniak (nicht kohlensaurem Ammoniak) und Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser, sind allgemein bekannt.

Trennung der Phosphorsäure von Eisen. Wenn man phosphorsaures Eisenoxyd ($Fe_2 O_3$, PO_5) in Salzsäure löst, mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelammonium versetzt, so ist das abgeschiedene Schwefeleisen frei von Phosphorsäure, die Lösung dagegen enthält neben Phosphorsäure etwas Eisen. Fällt man dieselbe, ohne Schwefelammonium zu entfernen, mit Magnesialösung, so erhält man einen Ueberschufs von Phosphorsäure (I). Auch durch Schmelzen des phosphorsauren Eisenoxyds mit kohlensaurem Natron und Schwefel wurden keine besseren Resultate erhalten (II). Weber fand nämlich:

	berechnet	I.		II.	
Eisenoxyd	52,36	49,31	51,47	49,67	49,22
Phosphorsäure	47,69	50,00	50,61	48,85	46,83
	100,00	99,31	102,08	98,52	96,05.

Abscheidung der Phosphorsäure durch Eisenoxyd nach Berthier. Bekanntlich beruht diese Methode darauf, dafs Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd gänzlich durch Ammoniak gefällt werden kann, im Falle dieses Oxyd in einem sehr grofsen Ueberschufs vorhanden ist. Die Lösung mufs hierbei wenigstens ebensoviel an metallischem Eisen, wie an Phosphorsäure enthalten. Beim Auswaschen des Niederschlags mit kaltem Wasser läuft das Waschwasser bald gelb durch das Filtrum, was noch schneller bei ammoniakhaltigem Wasser geschieht. Die Methode ist daher zu genauen Untersuchungen unbrauchbar.

Versetzt man die saure Lösung eines phosphorsauren Salzes mit Eisenoxydlösung und fällt hierauf mit kohlensaurem Baryt,

statt durch Ammoniak, so wird sämmtliche Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd gefällt. Ist die Menge des Eisenoxyds bekannt, so braucht man in dem geglühten Rückstand nur die Menge des Baryts noch zu bestimmen, um das Gewicht der Phosphorsäure ermitteln zu können. Diese Methode giebt nach Versuchen von Weber genügende Resultate. Uebrigens kann man Phosphorsäure von vielen Basen (z. B. Magnesia) auch ohne Zusatz von Eisenoxyd durch kohlensauren Baryt trennen. Der Niederschlag von phosphorsaurem Baryt enthält nahezu sämmtliche Phosphorsäure.

Abscheidung der Phosphorsäure durch Schmelzen der phosphorsauren Verbindung mit kohlensaurem Alkali. Phosphorsaurer Kalk wird durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron-Kali oder auch mit Kalihydrat nur sehr unvollständig zersetzt. Der nicht geglühte phosphorsaure Kalk läfst sich durch Behandlung mit concentrirter Lösung von kohlensaurem Natron in der Kälte fast vollständig zersetzen. Der geglühte dagegen wird hierbei kaum angegriffen. Aehnlich verhalten sich phosphorsaurer Strontian und Baryt. Auch die phosphorsaure Magnesia wird beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali nicht ganz vollständig zerlegt; es bleiben etwa 2—3 pC. davon unverändert. Ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron zersetzt dagegen phosphorsaure Magnesia beim Schmelzen vollständig. Phosphorsaures Eisenoxyd wird durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron gleichfalls vollständig zerlegt. Man erhält sowohl Eisenoxyd als Phosphorsäure durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser vollständig von einander getrennt. Nach Fresenius' *) Angabe sollte diefs nicht der Fall seyn.

Rammelsberg's **) Methode zur Trennung der Thonerde und Phosphorsäure fand Rose sehr ungenau.

---

*) Journ. für pract. Chem. Bd. 45, S. 257.

**) Diese Annalen Bd. 56, S. 361.

Neue Methode zur Trennung der Phosphorsäure von den Basen mittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers. Man löst die phosphorsaure Verbindung, oder die Mengung phosphorsaurer Verbindungen in Salpetersäure auf, wobei man weder eine zu grofse, noch eine zu geringe Menge von Säure anwenden darf. Die saure Lösung bringt man in eine kleine Porcellanschale und setzt soviel metallisches Quecksilber hinzu, dafs stets ein Theil desselben von der freien Säure unaufgelöst bleibt. Das Ganze wird hierauf im Wasserbad zur Trockne abgedampft. Riecht die trockne Masse nach Salpetersäure, so mufs dieselbe wieder mit Wasser befeuchtet und nochmals abgedampft werden. Die erhaltene trockne Masse wird mit kaltem oder heifsem Wasser übergossen und auf einem möglichst kleinen Filtrum filtrirt; der Rückstand wird mit kaltem oder heifsem Wasser so lange ausgewaschen, bis einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit auf Platinblech verdampft, nach dem Glühen keinen Rückstand hinterlassen. Gewöhnlich bleibt beim Abdampfen ein sehr starker Rückstand, der aus salpetersaurem Quecksilberoxydul besteht, beim Glühen aber gänzlich verschwindet.

In der abfiltrirten Flüssigkeit sind die mit Phosphorsäure verbunden gewesenen Basen, an Salpetersäure gebunden, nebst salpetersaurem Quecksilberoxydul und etwas Quecksilberoxyd enthalten. Man setzt zu derselben Salzsäure. Ist der dadurch entstehende Niederschlag sehr bedeutend, so wird er abfiltrirt und ausgesüfst; ist er aber nur unbedeutend, so kann man unmittelbar zur Flüssigkeit noch Ammoniak setzen. Es kann dieſs natürlich nur geschehen, wenn keine Basen vorhanden sind, die durch Ammoniak gefällt werden; häufig ist daher im Niederschlag etwas Eisenoxyd vorhanden. Der Niederschlag mufs rasch und gegen den Zutritt der Luft geschützt ausgesüfst werden. Bei Gegenwart von Magnesia setzt man am besten Salmiak zu. Bleibt beim Glühen des Quecksilberniederschlags aufser vielleicht einigen Milligrammen Eisenoxyd noch ein weiterer

Rückstand, so war beim Abdampfen nicht alle freie Salpetersäure entfernt worden, oder man hatte zu wenig Salpetersäure genommen.

In der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit werden die Basen, Alkalien, Kalk, Magnesia und andere Metalloxyde nach bekannten Methoden getrennt. Man kann auch aus der Auflösung der salpetersauren Salze das Quecksilber auf die Weise entfernen, dafs man die Lösung in einer Platinschale zur Trocknifs abdampft und den erhaltenen Rückstand im Platintiegel glüht.

Es mufs nun noch die Phosphorsäure in dem in Wasser unlöslichen Rückstand bestimmt werden. Dieser enthält aufser phosphorsaurem Quecksilberoxydul salpetersaures Quecksilberoxydul und metallisches Quecksilber. Das Filtrum mit den Quecksilbersalzen wird gut getrocknet, diese vom Filtrum in einen Platintiegel geschüttet und darin mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron gemengt. Besser noch wendet man ein aus gleichen Atomgewichten bereitetes Gemenge von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali an. Man macht darauf in dem Gemenge eine Vertiefung, rollt das Filtrum zu einer kleinen Kugel zusammen, legt dieselbe in die Vertiefung, bedeckt diese mit dem Gemenge und breitet über das Ganze eine Schicht von kohlensaurem Natron. Der Tiegel wird hierauf etwa eine halbe Stunde lang unter dem Rauchfang mäfsig erhitzt, doch so, dafs er nicht zum Glühen kommt und der Inhalt nicht schmilzt. Bei dieser Hitze verflüchtigt sich alles metallische Quecksilber, und die Quecksilbersalze, mit Ausnahme des phosphorsauren Quecksilberoxyduls. Man giebt hierauf eine möglichst starke Hitze. Die geschmolzene Masse wird mit heifsem Wasser behandelt, worin sie sich bei Abwesenheit von Eisen ganz löst. Man übersättigt mit Salzsäure und fällt die Phosphorsäure auf die gewöhnliche Weise durch Zusatz von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak.

Wollte man den Tiegel beim Glühen des Gemenges der Quecksilbersalze mit kohlensaurem Natron sogleich stark erhitzen, so würde salpetersaures Natron sich bilden und in Folge davon ein Schäumen und Spritzen, sowie ein Angreifen des Platintiegels stattfinden.

Glüht man die Quecksilbersalze für sich im Platintiegel, so bleibt ein Glas von Phosphorsäure, welches immer Quecksilber eingeschlossen enthält.

Bei Gegenwart von Eisen mufs dieses Verfahren etwas modificirt werden, weil dasselbe in Verbindung mit Salpetersäure schon beim Verdampfen im Wasserbade einen Theil seiner Säure verliert und in Wasser unlöslich wird. Es bleibt daher zum gröfsten Theil bei den unlöslichen Quecksilbersalzen zurück. Das Gelöste wird mit den anderen Basen bestimmt. Das Ungelöste wird wie gewöhnlich mit kohlensaurem Natron geschmolzen; das Eisenoxyd bleibt bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser zurück und mufs in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak gefällt werden. Zuweilen ist etwas Platinoxyd eingemengt, welches sich zum Theil in Salzsäure löst; in diesem Falle mufs man einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak zusetzen, wodurch alles Platin gelöst bleibt.

Bei Gegenwart von Thonerde ist diese Methode nicht anwendbar.

Quantitative Bestimmung des Arseniks.

H. Rose *) hat die Methode von Levol, welcher die Arseniksäure in der Form von arseniksaurer Ammoniak-Magnesia bestimmt, geprüft. Man hat hierbei dieselben Verhältnisse ein-

*) Pogg. Annal. Bd. 76, S. 534—563.

zuhalten, wie bei der Fällung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia. Levol empfiehlt den Niederschlag zu glühen und den Rückstand als 2 MgO, As O_5 zu berechnen; Rose hat gefunden, dafs hierbei durch das Ammoniak ein Theil der Arseniksäure reducirt wird, so dafs man nie mehr als 96, zuweilen nur 88 pC. des in dem Salze enthaltenen Arseniks im Rückstand finde. Aufserdem wird der Platintiegel stark angegriffen.

Man kann den Niederschlag in zwei verschiedenen Formen wägen. Der mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird über Schwefelsäure, am besten im leeren Raum, getrocknet, bis sein Gewicht constant bleibt; er besitzt in diesem Falle die Formel: 2 MgO, NH_3, HO, As O_5 + 12 aq.

Zweckmäfsiger ist es indessen, das Salz bei 100° zu trocknen; es verliert hierdurch seinen Krystallwassergehalt bis auf 1 Aeq. und hat dann die Zusammensetzung:

2 MgO, NH_3, HO, As O_5 + aq.

Ist in der zu untersuchenden Flüssigkeit arsenige Säure enthalten, so mufs diese vor der Fällung mit einem Magnesiasalz in Arseniksäure verwandelt werden, was am besten in verdünnten Flüssigkeiten durch Salzsäure und chlorsaures Kali bewirkt wird, nur mufs man dabei ein starkes Erhitzen, oder gar Kochen vermeiden, weil dadurch Arsenik in der Form von Chlorarsenik sich verflüchtigen kann. Man erwärmt gelinde, bis der Geruch nach Chlor so ziemlich verschwunden ist.

Hat man Arsenik von anderen Metalloxyden durch Fällen als Schwefelarsenik getrennt, so kann man denselben ebenfalls mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydiren.

Bestimmung der arsenigen Säure durch Goldauflösung. Durch eine Lösung von Goldchlorid-Natrium oder Ammonium kann die Menge der in einer Lösung enthaltenen arsenigen Säure sehr genau bestimmt werden; man mufs die Flüssigkeit mehrere Tage stehen lassen. Das Gold setzt sich zum Theil krystallinisch, immer von goldgelber Farbe an die Wände des

Becherglases ab. Aus der Menge des reducirten Goldes wird die Menge der arsenigen Säure, die zu Arseniksäure oxydirt wurde, berechnet. Es ist hierbei nothwendig, dafs die Auflösung keine Salpetersäure enthalte; ein selbst grofser Ueberschufs von Salzsäure ist dagegen ohne Nachtheil.

Trennung der Arseniksäure von den Basen mittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers. Die Methode, durch welche die Phosphorsäure von den meisten Basen getrennt werden kann (vergl. S. 334), läfst sich mit demselben günstigen Erfolg bei den Verbindungen der Arseniksäure anwenden. Der Rückstand, welcher die Arseniksäure, verbunden mit Quecksilberoxydul, enthält, darf in diesem Falle übrigens nicht mit kohlensaurem Natron geschmolzen werden.

Trennung des Arseniks von Zinn. H. Rose ist zu einer ähnlichen Methode gelangt, wie sie Ebelmen kürzlich (vergl. S. 331) beschrieb. Hat man eine Legirung von Zinn und Arsenik zu analysiren, so vermengt man dieselbe, feinzertheilt, mit 5 Thln. kohlensaurem Natron und ebensoviel Schwefel innig in einem Porcellantiegel und schmilzt das Gemenge bei nicht zu starker Hitze. Wenn die Masse nicht mehr schäumt, giebt man eine stärkere Hitze, bis sie ganz dünnflüssig geworden ist. Man weicht sie nach dem Erkalten in warmem Wasser auf, worin sie sich vollständig löst; bei Gegenwart von etwas Eisen bleibt dieses als Schwefeleisen zurück. Die filtrirte Lösung wird mit Salzsäure übersättigt, wodurch ein voluminöser Niederschlag von Schwefelzinn und Schwefelarsen entsteht. Man trocknet denselben bei 100° und wägt ihn. Einen Theil davon bringt man in eine gewogene, an beiden Seiten mit Röhren von verschiedenem Durchmesser versehene Glaskugel. Die eine Röhre kann dünn seyn, die andere mufs ¼ Zoll Durchmesser haben, um nicht verstopft zu werden. Man bestimmt hierauf das Gewicht derselben mit den Schwefelmetallen, biegt dann das weite Rohr

der Kugelröhre zu einem stumpfen Winkel und taucht den gebogenen Theil in Ammoniakflüssigkeit unter.

Man bringt hierauf die Kugelröhre mit einem Apparat in Verbindung, in welchem Schwefelwasserstoff entwickelt wird, das zum Trocknen durch eine Chlorcalciumröhre streicht. Wenn der ganze Apparat mit Schwefelwasserstoff angefüllt ist, so erwärmt man die Kugel zuerst gelinde, nach und nach stärker. Es sublimirt Schwefelarsenik und Schwefel, die man beide durch die Flamme einer kleinen Spiritslampe weiter nach der Ammoniakflüssigkeit zu treiben mufs. Man fährt mit dem Erhitzen der Schwefelmetalle und dem Ueberleiten von Schwefelwasserstoff so lange fort, als sich noch ein Anflug von gelbem Sublimat bildet. Nach vollständigem Erkalten des Apparates schneidet man die Glasröhre nicht weit von der Kugel ab, zerschneidet die Röhre in mehrere Stücke und legt sie in eine Auflösung von Kalihydrat, worin beim Erwärmen das Sublimat mit der gröfsten Leichtigkeit sich löst. Diese Lösung vereinigt man mit der Ammoniakflüssigkeit in der Vorlage und übersättigt das Ganze mit Salzsäure. Ohne den Niederschlag abzufiltriren, setzt man chlorsaures Kali zu und erwärmt sehr gelinde. Das Arsenik oxydirt sich zu Arseniksäure, der gröfste Theil des Schwefels bleibt ungelöst. Man filtrirt davon ab, übersättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak und fällt durch ein Magnesiasalz.

Der in der Kugel enthaltene Rückstand von Schwefelzinn enthält mehr Schwefel als der Formel: Sn S entspricht; man schüttet es in einen tarirten Porcellantiegel, befeuchtet es mit etwas Salpetersäure und verwandelt es durch vorsichtiges Rösten in Zinnoxyd.

Aus den aus einem Theil der Schwefelmetalle erhaltenen Mengen von Arsenik und Zinn berechnet man die in der ganzen Menge derselben.

Hat man beide Metalle in oxydirtem Zustande, so kann man die Oxyde auf dieselbe Art wie die Schwefelmetalle in einer

Atmosphäre von Schwefelwasserstoff erhitzen. Man kann daher auch die Metalle, statt sie mit Schwefel und kohlensaurem Natron zu schmelzen, im feingepulverten Zustande mit Salpetersäure oxydiren.

Will man das Arsenik aus dem Verlust bestimmen, so verwandelt man beide Metalle in Schwefelmetalle, trocknet dieselben und erhitzt diese in einem bedeckten Porcellantiegel anfangs gelinde, allmählig bis zur Rothgluth. Das Schwefelarsenik verflüchtigt sich und es bleibt schwarzes Schwefelzinn, welches man durch Erhitzen an der Luft in Zinnoxyd verwandelt.

Trennung des Arseniks von Antimon. Während Arsenik von Zinn durch Erhitzen bei Ausschlufs der Luft nicht getrennt werden kann, kann das Arsenik vom Antimon vollständig verjagt werden, was am besten in einer Atmosphäre von Kohlensäure geschieht.

Hat man Arsenik und Antimon in der Form von Oxyden zu trennen, so kann man entweder die von Meyer *) oder die von Ullgreen**) kürzlich beschriebene Methode anwenden.

Ueber die quantitative Bestimmung des Antimons; von *H. Rose* ***).

Die antimonige Säure (Antimonoxyd, $Sb\,O_3$) kann auf eine ähnliche Weise wie die arsenige Säure vermittelst einer Goldauflösung bestimmt werden. Die Methode erfordert indessen mehr Vorsichtsmafsregeln als die Bestimmung der arsenigen Säure. Denn neben dem reducirten Golde scheidet

*) Diese Annalen Bd. LXVI, S. 236.

**) Ebendaselbst Bd. LXIX, S. 363.

***) Ber. der Berl. Akademie.

sich Antimonsäure aus, die, ist sie einmal ausgeschieden, sehr schwer in Chlorwasserstoffsäure auflöslich ist. Man mufs daher der Ausscheidung derselben durch eine bedeutende Menge von vorher hinzugefügter Chlorwasserstoffsäure zuvorkommen.

Trennung des Antimons vom Zinn. — H. Rose hatte schon früher eine Methode der Scheidung beider Metalle angegeben. Sie besteht darin, das Antimon als antimonsaures Natron durch Wasser von der Auflösung des Zinns in Natronhydrat zu scheiden. Da aber das antimonsaure Natron nicht vollkommen unlöslich in Wasser ist, so giebt die Methode ein nicht genaues Resultat.

Man erhält ein genaueres, wenn man zur Trennung des antimonsauren Natrons vom zinnsauren Natron verdünnten Weingeist anwendet.

Sollen in einer Legirung die beiden Metalle von einander geschieden werden, so wird dieselbe erst durch Salpetersäure vollständig oxydirt. Die erhaltenen Oxyde, von welchen die Salpetersäure durch gelindes Glühen verjagt wird, werden in einem Silbertiegel mit Natronhydrat geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser aufgeweicht, und darauf Weingeist hinzugefügt. Zum Auswaschen des antimonsauren Natrons bedient man sich eines verdünnten Weingeistes.

Die alkoholische Auflösung des zinnsauren Natrons wird einer gelinden Wärme ausgesetzt, um den gröfsten Theil des Weingeistes zu verjagen; dann wird sie mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, und durch Schwefelwasserstoffgas das Zinn als Schwefelzinn gefällt, das in Zinnoxyd verwandelt wird.

Das antimonsaure Natron wird in einer Mengung von Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure aufgelöst, und aus der Lösung durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon niedergeschlagen.

Trennung des Antimons vom Zinn und Arsenik. — Die Metalle werden durch Salpetersäure oxydirt, die oxydirte Masse zur Trocknifs abgedampft, und darauf in einem Silbertiegel mit Natronhydrat geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht und mit verdünntem Weingeist behandelt. Es bleibt antimonsaures Natron ungelöst, das mit verdünntem Weingeist ausgewaschen und darauf in einer Mengung von Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure aufgelöst wird, aus welcher Lösung man das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelantimon fällt.

Aus der vom antimonsauren Natron getrennten Flüssigkeit ist es kaum nöthig, den Alkohol durch Erhitzen zu verjagen. Man übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure und ohne das gefällte arseniksaure Zinnoxyd abzufiltriren, leitet man durch dieselbe Schwefelwasserstoffgas. Die gefällten Schwefelmetalle trennt man nach der im Vorhergehenden beschriebenen Methode.

Trennung der antimonigen Säure von der Antimonsäure. — Beide Säuren können in ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure vermittelst einer Goldauflösung ihrer Menge nach bestimmt werden. Die Goldauflösung ist auch ein gutes Mittel, um die Gegenwart der antimonigen Säure bei Anwesenheit von gröfseren Mengen von Antimonsäure zu finden. Aber ein empfindlicheres Reagens für die Gegenwart der antimonigen Säure als das Goldchlorid ist die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds. Setzt man zu einer Auflösung der antimonigen Säure in Kalihydrat eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen tief schwarzen Niederschlag. Derselbe ist in Ammoniak nicht löslich; doch entzieht diefs dem Niederschlage Silberoxyd, wenn dasselbe durch die überschüssige Kalilösung gefällt worden ist. In einer Auflösung des antimonsauren Kali's erhält man durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weifsen Niederschlag von antimonsaurem Silberoxyd, der einen Stich in's Gelbliche hat. Enthält die Auf-

lösung freies Kali, so ist die Fällung durch zugleich ausgeschiedenes Silberoxyd braun. Beide Niederschläge sind in Ammoniak vollständig auflöslich. Enthält aber die Auflösung nur die geringste Menge von antimoniger Säure, so bleibt, wenn der Niederschlag mit Ammoniak behandelt wird, eine schwarze Fällung ungelöst.

Ueber die quantitative Bestimmung des Fluors; von *H. Rose* *).

Die Bestimmung des Fluors ist mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft, und wir sind weit davon entfernt, das Fluor aus allen seinen Verbindungen mit Sicherheit abscheiden zu können. Die beste Methode, das Fluor zu bestimmen, ist die, deren sich schon vor längerer Zeit Berzelius und andere Chemiker bedient haben, dasselbe durch concentrirte Schwefelsäure als Fluorwasserstoff zu verjagen.

Soll die Menge des Fluors in Auflösungen bestimmt werden, so fällt man es gewöhnlich als Fluorcalcium. Es ist diese Methode eine der besten, obgleich sie nicht ganz vollkommen genau und ihre Anwendung mit Unannehmlichkeiten verknüpft ist, die darin bestehen, dafs oft das gefällte Fluorcalcium sich von gallertartiger Beschaffenheit absondert und die Poren des Filtrums verstopft. Durch Kochen der Flüssigkeit mit dem Niederschlage kann dem oft geholfen werden. Die Fällung kann durch Chlorcalcium oder durch salpetersaure Kalkerde geschehen. Das gefällte Fluorcalcium enthält im erstern Fall kein Chlormetall.

---

*) Berichte der Berl. Akademie.

Ist eine fluorhaltige Auflösung sauer, so hat man sie allgemein durch Ammoniak gesättigt, ehe man die Kalkerdelösung hinzufügte. Durch diese Methode erhält man aber ungenaue Resultate, da das Fluorcalcium in Auflösungen ammoniakalischer Salze auflöslich ist. Man mufs die saure Auflösung durch kohlensaures Natron sättigen und dann die Kalkerdeauflösung hinzufügen. Der Niederschlag, welcher Fluorcalcium und kohlensaure Kalkerde enthält, wird geglüht, dann mit Essigsäure übergossen und das Ganze im Wasserbade zur Trocknifs abgedampft; die trockne Masse behandelt man darauf mit Wasser und wäscht das ungelöste Fluorcalcium aus.

Man kann aus gewissen neutralen Auflösungen das Fluor als Fluorbarium und als Fluorblei so vollkommen fällen, dafs man die Menge des Fluors bestimmen kann. Man fällt durch salpetersaure Baryterde oder durch salpetersaures Bleioxyd. Zur Flüssigkeit setzt man darauf ein gleiches Volumen von starkem Alkohol und wäscht den Niederschlag mit Weingeist aus. Das Fluorbarium kann geglüht werden, das Fluorblei aber nicht, da es wie Chlorblei flüchtig ist; man trocknet es bei 100° C. — Wenn aber die zu fällende fluorhaltige Flüssigkeit Chlormetalle enthält, so enthalten die Niederschläge neben den Fluorverbindungen Chlorbarium und Chlorblei.

Wenn Fluor in unlöslichen Verbindungen, und zwar in kleinen Mengen enthalten ist, so ist es oft schwer, die Menge desselben zu bestimmen, wenn man die Verbindung durch Schwefelsäure zersetzt. Man pflegt dann die Verbindung durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zu zersetzen.

Aber mehrere unlösliche Fluormetalle, namentlich das Fluorcalcium, werden nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt. Sie schmelzen mit diesem zu einer klaren Flüssigkeit: behandelt man aber nach dem Erkalten die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst dieses nur Spuren von einem alkalischen

Fluormetall auf, und fast die ganze Menge des Fluors ist in dem in Wasser unlöslichen Rückstand enthalten.

Schmilzt man aber Fluorcalcium mit kohlensaurem Alkali bei Gegenwart von Kieselsäure zusammen, so findet eine vollständige Zersetzung statt, indem dann zuerst ein alkalisches Kieselfluormetall entsteht, das durch den Ueberschufs des kohlensauren Alkali's zersetzt wird. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgeweicht und aus der Auflösung die aufgelöste Kieselsäure durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Der ausgewaschene unlösliche Rückstand enthält kein Fluor; die ganze Menge desselben ist als alkalisches Fluormetall nebst kohlensaurem Alkali in der filtrirten Lösung enthalten, aus welcher es durch ein Kalkerdesalz als Fluorcalcium gefällt werden kann.

Sind phosphorsaure Salze, namentlich phosphorsaure Kalkerde nebst Fluormetallen in unlöslichen Verbindungen enthalten, so können dieselben nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, auch bei einem Zusatze von Kieselsäure zerlegt werden. Ist hingegen die Phosphorsäure mit Thonerde verbunden, so wird eine vollständige Zersetzung bewirkt und alle Phosphorsäure nebst der ganzen Menge des Fluors und überschüssigem kohlensauren Alkali ist, nachdem die geglühte Masse mit Wasser behandelt worden ist, in der Auflösung enthalten, aus welcher durch kohlensaures Ammoniak die geringen Mengen der aufgelösten Kieselsäure gefällt werden können. — Man fällt darauf die Phosphorsäure und das Fluor durch ein Kalkerdesalz, entfernt aus dem Niederschlage auf die oben angeführte Weise die kohlensaure Kalkerde, und nachdem man das gemeinschaftliche Gewicht der phosphorsauren Kalkerde und des Fluorcalciums bestimmt hat, behandelt man in einem grofsen Platintiegel bei sehr gelinder Hitze das Ganze so lange mit concentrirter Schwefelsäure, bis eine über den Tiegel gelegte Glasplatte nicht mehr geätzt wird. Der Rückstand im Platingefäfs wird darauf mit

Alkohol übergossen, durch welchen Phosphorsäure und die überschüssige Schwefelsäure aufgelöst werden, während schwefelsaure Kalkerde ungelöst bleibt, deren Gewicht bestimmt wird. In der alkoholischen Auflösung wird nach dem Zusetzen von Wasser durch gelindes Erhitzen der Alkohol verjagt und dann die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen. Aus dem Gewichtsverluste, den man erhält, wenn man das gemeinschaftliche Gewicht der Phosphorsäure und der Kalkerde mit dem des ursprünglichen Niederschlags vergleicht, kann die Menge des Fluors in demselben berechnet werden, denn dasselbe verhält sich zu diesem Gewichtsverluste, wie das Aequivalent des Fluors zu dem Aequivalente des Fluors weniger dem Atomgewicht des Sauerstoffs.

In Auflösungen, die ein alkalisches Fluormetall und phosphorsaure Alkalien enthalten, kann die Phosphorsäure vom Fluor durch eine Auflösung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul getrennt werden. Letztere giebt zwar mit der Auflösung eines alkalischen Fluormetalls einen starken gelblichen Niederschlag, der zwar in der Auflösung des Fluormetalls unlöslich, aber auflöslich in einem Uebermafs der Quecksilberoxydullösung ist. Es wird durch letztere daher nur die Phosphorsäure gefällt. Nach dem Trocknen des Niederschlags wird derselbe mit kohlensaurem Natron gemengt, und, um die Phosphorsäure darin quantitativ zu bestimmen, so behandelt, wie der Verfasser dies in früheren Abhandlungen gezeigt hat.

Sehr schwer ist die Trennung der schwefelsauren Salze von Fluorverbindungen. In der Natur kommen Schwerspath und Flufsspath gemengt vor, aber in diesem Gemenge kann man nicht, wie man vermuthen sollte, durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure eine Trennung bewirken. Wäscht man nach der Behandlung mit diesen Säuren die ungelöste schwefelsaure Baryterde mit Wasser aus, so enthält sie etwas Fluorbarium und auch schwefelsaure Kalkerde, wenn das

Auswaschen mit Wasser nicht lange genug gedauert hat. Eine ähnliche Zersetzung, wie sie bei einem Gemenge von schwefelsaurer Baryterde und von Chlorcalcium erst bei der Rothgluth stattfindet, zeigt sich bei einem Gemenge von schwefelsaurer Baryterde und Fluorcalcium schon bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure. Das in der Säure gelöste Fluorbarium wird aber durch die zugleich gelöste schwefelsaure Kalkerde wieder in schwefelsaure Baryterde verwandelt. — Wäscht man aber das Ungelöste nicht mit reinem Wasser, sondern mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so kann man es zwar dahin bringen, dafs dasselbe kein Fluorbarium mehr enthält, das durch die Säure endlich aufgelöst wird, aber die schwefelsaure Kalkerde ist schwer daraus aufzulösen, so dafs immer die Bestimmung der schwefelsauren Baryterde ungenau wird.

Da die Trennung der schwefelsauren Baryterde vom Fluorcalcium auf nassem Wege durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure nicht gelingt, so mufs man die Zersetzung der Mengung durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali mit einem Zusatze von Kieselsäure bewirken. Nachdem man die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, und die kleinen Mengen von aufgelöster Kieselsäure durch kohlensaures Ammoniak gefällt hat, wird die alkalische Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt und durch Chlorbarium gefällt. Man erhält die richtige Menge der schwefelsauren Baryterde, die auch frei von Fluorbarium ist.

Auffindung von Chloroform im Blut.

Bei der durch Chloroform bewirkten Narkose mischen sich nur geringe Mengen mit dem Blut und es ist daher eine schwierige Aufgabe, in dem Blut das Chloroform nachzuweisen.

Ragsky *) hat hierzu eine Methode angegeben, welche sich auf die Eigenschaft des Chloroforms stützt, bei Glühhitze in Kohle, Chlorwasserstoff und Chlor zersetzt zu werden.

Man mufs von dem zu untersuchenden Blut wenigstens eine Unze haben; dasselbe soll möglichst schnell, nachdem es aus dem Organismus abgeschieden ist, untersucht, oder wenigstens in ein wohlverschlossenes Glasgefäfs gebracht werden, um das Verdunsten zu verhindern. Zur Untersuchung selbst bringt man es in eine Flasche, die mit einem Korkstöpsel verschlossen wird, in welchen ein knieförmig gebogenes Glasrohr eingekittet ist. Dieses Rohr wird an seinem horizontalen Arm an irgend einer Stelle etwas dünner ausgezogen und daselbst während der Operation mittelst einer Weingeistlampe stets glühend erhalten. In das Ende des Rohrs bringt man einen mit Amylumkleister, dem etwas Jodkalium zugesetzt wurde, bestrichenen Papierstreifen. Die Flasche wird nun in ein Wasserbad gebracht und das Wasser zum Sieden erhitzt. Dabei verdampft das Chloroform, mufs durch die glühende Stelle der Glasröhre streichen und wird hier in der angegebenen Weise zersetzt. Das am Ausgange der Röhre befindliche Jodkalium wird durch das Chlor und die Chlorwasserstoffsäure zerlegt und Jod frei gemacht, welches das Amylum des Papierstreifens sogleich blau färbt.

Um den Beweis zu liefern, dafs ohne vorhergegangene Narkose mit Chloroform die angegebene Reaction mit Chloroform nicht eintrete, untersuchte Ragsky das Blut verschiedener kranken und gesunden Personen; das Resultat war stets ein negatives.

Durch fernere Versuche wurde nachgewiesen, dafs auf diese Weise $\frac{1}{10000}$ Chloroform im Blut noch deutlich erkannt werden kann, eine Genauigkeit, die vollkommen genügt.

*) Journ. für pract. Chem. XLVI, 170.

Reagens auf die sogenannten Proteïnstoffe.

Setzt man zu einer Auflösung von 1 Thl. Quecksilber in 1 Thl. Salpetersäure und 4½ Thln. Wasser irgend einen der folgenden Stoffe, nämlich Albumin, Fibrin, Caseïn, Seide, Wolle, Horn, Leim oder ähnliche Thier- und Pflanzenstoffe, so entsteht nach Millon *) eine intensiv rothe Färbung, besonders beim Erwärmen; sowohl der in Wasser lösliche, als der unlösliche Stoff wird mehr oder minder intensiv gefärbt. Dieselbe Reaction tritt ein, wenn der Thier- oder Pflanzenstoff in alkalischen Flüssigkeiten oder auch in Schwefelsäure gelöst ist. Die durch Einleiten von Chlor in Albuminlösung erhaltenen Stoffe, sowie die Xanthoproteïnsäure, geben diese Reaction nicht. Die Reaction kann weder mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, noch mit Oxydul hervorgebracht werden. Wesentlich ist das Vorhandenseyn von salpetriger Säure.

Aschenanalysen.

Alexander Müller **) hat die unorganischen Bestandtheile des Holzes, der Blätter und der Früchte des Olivenbaums nach Erdmann's Methode bestimmt. Er fand folgende Zusammensetzung der Asche auf 100 Theile berechnet :

	Olivenholz	Olivenbl.	Olivenfrüchte
Kieselsäure	2,71	2,94	4,45
Phosphors. Eisen- u. Manganoxyd	0,99	0,74	1,79
Kalk	44,67	39,57	12,55
Magnesia	1,64	3,65	3,49
Kali	14,61	17,48	43,12
Kohlensäure	29,10	29,58	20,19
Chlorkalium	0,71	1,94	7,63
Schwefelsäure	2,19	2,12	0,95
Phosphorsäure	3,38	2,28	5,83
	100,00	100,00	100,00
Aschenprocente ***)	0,58	6,45	2,61.

*) Compt. rend. XXVIII, 40.
**) Journ. für pract. Chem. XLVII, 335.
***) Holz und Blätter bei 100°, Früchte bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Aschenanalysen;

von *Thom. J. Herapath* *).

1) *Beta vulgaris* (Runkelrüben). Die lange rothe Varietät gab frisch 0,9856 pC. Asche, bestehend aus:

Kohlensäure	17,876	Phosphorsaurem Kalk	11,293
Schwefelsäure	6,082	Phosphors. Talkerde	Spuren
Phosphorsäure	Spur	Phosphors. Thonerde	
Kali, Natron	39,016	Phosphors. Eisenoxyd	
Chlornatrium	5,962	Phosphors. Manganoxydul	
Kohlens. Kalk	15,609	Kieselsäure	
Kohlens. Talkerde	4,162		100,000
Schwefels. Kalk	Spur		

2) *Raphanus sativus* (Radies). Die frische Wurzel gab 0,8285, die trockne 20,0900 pC. Asche. Diese besteht in 100 Theilen aus:

Kohlensäure	19,498	Kohlensaurem Kalk	6,994
Schwefelsäure	3,624	Kohlens. Talkerde	1,814
Phosphorsäure	—	Schwefels. Kalk	0,134
Kali	18,919	Phosphors. Kalk	17,634
Natron	18,699	Phosphors. Talkerde	1,396
Chlornatrium u. Chlorkalium	10,886	Phosphors. Eisenoxyd	0,134
		Kieselsäure	0,268
			100,000

3) *Daucus carota* (Mohrrüben). Die lange scharlachrothe Varietät. Die frische Rübe enthält 1,3340, die trockne 10,137 pC. Asche. Analysen dieser Asche:

*) Quarterly Journ. Chemical Society Vol. II, p. 16.

	I.	II.	Mittel
Kohlensäure	16,261	16,263	16,262
Schwefelsäure	6,432	6,634	6,533
Phosphorsäure . . .	4,309	4,099	4,204
Kali	13,001	14,005	13,503
Natron	23,909	23,437	23,673
Chlornatrium	7,321	7,301	7,311
Kohlensaurer Kalk . .	7,420	7,430	7,425
Kohlens. Talkerde . .	2,241	2,227	2,234
Schwefels. Kalk . . .	Spur	Spur	Spur
Phosphors. Kalk . . .	16,509	16,713	16,611
Phosphors. Talkerde Phosphors. Eisenoxyd	Spur	Spur	Spur
Kieselsäure	2,205	2,195	2,200
	99,608	100,304	99,956.

4) *Pastinaca sativa* (Pastinake). Die frische Wurzel hinterliefs 1,4130, die trockne 5,9340 pC. Asche. Bestandtheile derselben :

	I.	II.	Mittel
Kohlensäure	14,062	14,264	14,163
Schwefelsäure	4,873	4,715	4,794
Phosphorsäure	5,706	5,352	5,529
Kali Natron	43,351	43,461	43,406
Chlornatrium	3,806	3,756	3,781
Kohlensaurer Kalk . . .	7,760	7,820	7,790
Kohlensaure Talkerde . .	—	—	—
Schwefels. Kalk . . .	Spur	Spur	Spur
Phosphors. Kalk . . .	17,509	17,691	17,600
Phosphors. Talkerde . .	Spur	Spur	Spur
Phosphors. Eisenoxydul .	2,915	2,899	2,907
Kieselsäure	Spur	Spur	Spur
	99,982	99,958	99,970.

5. *Solanum tuberosum* (Kartoffel). Der Verf. hat die Asche der Knollen von fünf verschiedenen Varietäten dieser Pflanze: A. die „*White Apple*", B. die „*Prince's Beauty*", C. die „*Axbridge Ridney*", D. „*the Maggie*" oder „*Maghie*" und E. die *Forty-fold*" untersucht. Alle diese wuchsen in demselben Boden und unter ganz gleichen Verhältnissen.

Mittlerer Aschengehalt in Procenten:

	A.	B.	C.	D.	E.
Der frischen Knolle	1,3029	1,0609	1,2709	1,0953	0,8808
Der trocknen Knolle	4,8180	3,6304	4,3581	3,4648	3,9750.

Die Asche enthielt folgende Bestandtheile:

	A.	B.	C.	D.	E.
Kohlensäure . .	21,059	16,666	21,400	18,162	13,333
Schwefelsäure . .	2,774	4,945	3,244	5,997	6,780
Phosphorsäure . .	5,716	8,920	3,774	6,669	11,428
Kali	53,467	54,166	55,610	55,734	53,029
Natron	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Chlornatrium . .	Spur	Spur	Spur	Spur	2,095
Kohlens. Kalk . .	0,844	2,049	3,018	1,954	2,286
Kohlens. Talkerde	3,530	0,273	1,257	2,565	0,570
Schwefels. Kalk .	Spur	Spur	0,125	Spur	Spur
Phosphors. Kalk .	3,363	0,683	3,835	5,374	2,856
Phosphors. Talkerde	9,247	12,298	7,550	3,545	7,623
Phosphors. Eisenoxydul	Spur	Spur	0,062	Spur	Spur
Phosphors. Thonerde	Spur	—	—	—	Spur
Phosphors. Manganoxyd	—	—	—	—	Spur
Kieselsäure . . .	Spur	Spur	0,125	Spur	Spur
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000.

Sachregister

über

Band LXIX, LXX, LXXI und LXXII

oder

Jahrgang 1849 der Annalen.

A.

Acetylharnstoff, nach Wurtz LXXI 328.
Aethyl, Isolirung desselben, von Frankland LXXI 171.
Aethylamin, von Wurtz LXXI 330 und 339.
— salzsaures LXXI 334.
— -Platinchlorid LXXI 335.
Aethyl-Bioxysulfocarbonat, von Debus LXXII 6.
Aethyloxyd, binitrosalicylsaures LXIX 235.
— binitrobenzoësaures LXIX 243.
— chlornicelnsaures LXX 260.
— cyansaures, von Wurtz LXXI 327.
— cyanursaures, LXXI 326.
Albumin, Zersetzungsproducte durch Säuren, Alkalien und Fäulnifs, unters. von Bopp LXIX 16.
Aldehyd, Bildung aus Milchsäure, nach Städeler LXIX 333.
— aus Milchsäure, nach Engelhardt LXX 244.
Alkaloïde, künstliche, aus Vegetabilien, v. Stenhouse LXX 198 und LXXII 86.
Alkoholate, über dieselben, von Chodnew LXXI 241.
Allantoïn im Kälberharn, nach Wöhler LXX 229.
— Krystallform, nach Dauber LXXI 68.
Aloëresinsäure, nach Mulder LXXII 288.
Aloëtinamid LXXII 287.
Aloëtinsäure, nach Mulder LXXII 286.
Amalinsäure, unters. v. Rochleder LXXI 3.
Ammoniak, binitrobenzoësaures LXIX 242.
— binitrosalicylsaures LXIX 234.
— chlornicelnsaures LXX 260.
— dimetaphosphors. LXXII 236.
— selenigsaures LXX 275.
— -gehalt der Atmosphäre, nach Fresenius LXXII 218.
Ammonium-Platincyan LXX 306.
Amyl-Schwefelcyan LXIX 222.
— -Unterschwefelsäure LXIX 224.
Amylreihe, Unters. derselben, von Medlock LXIX 214 u. LXXI 104.
Amyloxyd, cyansaures, von Wurtz LXXI 340.
— kohlensaures LXIX 217.
Amylurethan, nach Medlock LXXI 104.
Analyse chlorhaltiger organischer Verbindungen, v. Städeler LXIX 334.
Anilaminharnstoff, von Chancel LXXII 276.
— salpetersaurer LXXII 278.
— salzsaurer LXXII 278.
— -Platinchlorid LXXII 278.
Anilide, über dieselben, von Hofmann LXX 129.
Anilinharnstoff, von Hofmann LXX 130.
Anilsäure, Einwirkung von Chlor auf dieselbe, v. Stenhouse LXX 253.

Anisamid, v. Cahours LXX 47.
Anisanilid, v. Cahours LXX 48.
Anisylchlorür, v. Cahours LXX 47.
Anisylsäure, Einwirkung von Phosphorchlorid darauf LXX 47.
— Einwirkung v. Salpeter-Schwefelsäure, unters. von Cahours LXIX 236.
Antimon, Trennung von Arsenik, nach Ullgreen LXIX 363.
— quantitative Bestimmung desselben, nach Rose LXXII 340.
Aepfelsäure, Umwandlung in Bernsteinsäure, nach Dessaignes LXX 102; nach Liebig LXX 104 und 363.
Arsenik, Trennung von Antimon, nach Ullgreen LXIX 363.
— Trennung desselben von Eisen, nach Ebelmen LXXII 330.
— über die quantitative Bestimmung desselben, von Rose LXXII 336.
— -säure, Doppelsalze, nach Rose LXXII 259.
— -vergiftungen, Bemerkungen zu dem gerichtlichen Verfahren, von Wöhler LXIX 364.
Arterienhäute, Zusammensetzung derselben, nach Schultze LXXI 277.
Asafötidaöl, Unters. von Hlasiwetz LXXI 23.
Asclepion, über dasselbe, von List LXIX 125.
Aschenanalysen des Bluts verschiedener Thiere, v. Verdeil LXIX 89.
— der Kartoffeln, Schnittsalat und Runkelrüben, von Griepenkerl LXIX 360.
Asche, Untersuchung der, menschlicher Excremente, von Porter LXXI 109.
Aschenanalyse des Flachses, von Mayer und Brazier LXXI 314.
Atakamit, über denselben, v. Ulex LXIX 361.
Atomgewicht, Berechnung des mittleren aus mehreren Versuchen LXX 281.

B.

Baldriansäure aus Safflor LXXII 267.
Balsamum Copaiva, neue Sorte, unters. v. Pessolt LXIX 67.
Barium-Platincyan LXX 304.
Baryt, Löthrohrreactionen, nach Knapratt LXXII 118.
Baryt, amylunterschwefels. LXIX 226.
— bassinsaurer LXXII 270.
— chlorniceïnsaurer LXX 259.
— dimetaphosphors. LXXII 237.
— erucasaurer LXIX 6.
— hyocholalsaurer LXX 193.
Bassinsäure, unters. v. Hardwick LXXII 268.
Benzilchlorür, v. Cahours LXX 47.
Benzilsäure, Einwirkung von Phosphorchlorid darauf LXX 46.
Benzoësäure, Einwirkung v. Phosphorchlorid darauf LXX 41.
— Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure, unters. von Cahours LXIX 241.
— chlorhaltige Zersetzungsproducte, von Saint-Evre LXX 257.
— trockne Destillation des Kalksalzes, nach Chancel LXXII 279.
Benzol aus Steinkohlentheer LXIX 171.
Benzophenon, von Chancel LXXII 280.
Benzoylwasserstoff, Zersetzungsproducte durch Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, nach Quadrat LXXI 13.
— Einwirkung von Phosphorchlorid darauf LXX 39.
Berberin aus Columbowurzel LXIX 40.
Bernsteinsäure aus Aepfelsäure, nach Dessaignes LXX 102; nach Liebig LXX 104 und 363.
Biätherphosphorsäure, entdeckt von Vögeli LXIX 185.
Bibromcinchonin, v. Laurent LXXII 305.
Bichlorchinon, von Städeler LXIX 309.
Bichlorhydrochinon LXIX 312.
Binitranisol, v. Cahours, LXIX 232.
Binitrobenzoësäure, von Cahours LXIX 241.
Binitrocuminsäure, von Cahours LXIX 244.
Binitrogaultheriasäure, entdeckt von Cahours LXIX 230.
Binitrosalicylsäure, von Cahours LXIX 232.
Bleioxyd, amylunterschwefelsaures LXIX 228.
— biätherphosphors. LXIX 187.
— dimetaphosphors. LXXII 236.
— erucasaures LXIX 5.
— phosphor-salpeters. LXXII 83.

Bleioxyd, xanthogens. LXXII 3.
— basisch salpetersaure Salze desselben, untersucht von Bromeis LXXII 38.
— -Ammoniak, dimetaphosphors. LXXII 240.
Blut, optische Analyse, nach Becquerel LXXII 162.
Blutasche verschiedener Thiere, untersucht von Verdeil LXIX 89.
Boraxweinstein, Zusammensetzung desselben, nach Wackenroder LXXII 295.
Borsäure, Verbindung derselben mit Bleioxyd, nach Herapath LXXII 254.
— über eine Verbindung derselben, von Ulex LXX 49.
Brennnesseln, Ameisensäure in denselben, nach Gorup-Besanez LXXII 267.
Brenzweinsäure, aus Fettsäure, von Schlieper LXX 121.
Brom, Verfahren zur Entdeckung desselben, nach Reynoso LXXII 328.
Bromwasserstoff, Bereitung nach Mene LXXII 225.
Brucin, über ein Oxydationsproduct desselben, v. Baumert LXX 337.
— gebromtes, v. Laurent LXIX 15.
— überchlorsaures LXXI 62.
— überjodsaures LXXI 64.
Butter, über die Vortheile einer fractionirten Melkung bei der Gewinnung derselben, v. Reiset LXXI 231.
Buttersäure, Trennung derselben von Essigsäure, n. Liebig LXXI 355.
— aus den Früchten des Seifenbaums LXIX 369.

C.

Caffein, über dasselbe, von Rochleder LXIX 120 und LXXI 1.
Calcium-Platincyan LXX 303.
Camphor, Verbindungen desselben mit schwefliger Säure LXX 276.
Camphorsäure, trockne Destillation des Kalksalzes, nach Gerhardt und Lies-Bodart LXXII 293.
Capronsäure aus Fetten LXX 112.
Caprylon, über dasselbe, v. Guckelberger LXIX 201.
Caprylsäure aus Fetten LXX 118.
Carbamid-Carbanilid LXX 130.
Carbamid-Nitrocarbanilid LXX 137.
Carbanilamid, v. Chancel LXXII 276.
Carbanilid LXX 138.
Casein, über dasselbe, von Bopp LXIX 16.
Cerinin, v. Wackenroder LXXII 315.
Chinasäure, chlorhaltige Zersetzungsproducte derselben, unters. von Städeler LXIX 300.
Chinin, überchlorsaures LXXI 60 und 65.
Chinoidin, über dasselbe, von van Heijningen LXXII 302.
— oxalsaures LXXII 304.
— salzsaures LXXII 303.
— schwefelsaures LXXII 303.
Chinonreihe, Unters. derselben, von Wöhler LXIX 294.
Chloral, Bildung aus Milchsäure, nach Städeler LXIX 333.
Chloranil, von Städeler LXIX 326.
Chlorbassinsäure, von Hardwick LXXII 270.
Chorcalcium-Alkoholat LXXI 261.
Chlorchinon, von Städeler LXIX 302.
Chlorhydroanil LXIX 327.
Chlorhydrochinon, von Städeler LXIX 307.
Chlormelal, v. Brodie LXXI 150.
Chlornicene LXX 262.
Chlornicenamid LXX 260.
Chlornicensäure, von Saint-Evre LXX 257.
Chlorocuminol, v. Cahours LXX 45.
Chloroform, über dasselbe, von Soubeiran und Mialhe LXXI 225.
Chloroform, Auffindung desselben im Blut, nach Ragsky LXXII 347.
— Vorschriften zur Darstellung desselben LXXII 94.
Chloronicin LXX 264.
— essigsaures LXX 265.
— salzsaures LXX 265.
— -Platinchlorid LXX 266.
Chlorobenzol, v. Cahours LXX 40.
Chlorpikrin, nach Cahours LXXII 296.
Chlorstyracin LXX 6.
Chlorzimmtsäure, v. Toel LXX 7.
Cholalsäure, über dieselbe, von Strecker LXX 158 und 178.
Cholesterin, Einwirkung der Phos-

phorsäure auf dasselbe, v. Zwenger LXIX 347.
Cholesteron, von Zwenger LXIX 348.
Cholonsäure, v. Mulder LXX 166.
Cholsäure, v. Strecker LXX 161.
Chrom, Bestimmung desselben, nach Schwarz LXIX 209.
Chromoxyd, selenigsaures LXX 275.
Chryiod-Amid LXXII 290.
Chryiodin, v. Mulder LXXII 289.
Chrysatinsäure, v. Mulder LXXII 289.
Chrysindin-Ammoniumoxyd LXXII 290.
Cinchonin, gebromtes, chlorwasserstoffsaures LXIX 11.
— gechlortes LXIX 9.
— — bromwasserstoffs. LXIX 11.
— salzsaures LXIX 9.
— überchlorsaures LXXI 59, 66.
Cinnamylchlorür, von Cahours LXX 43.
— -cyanür, v. Cahours LXX 44.
Cinnanilid, von Cahours LXX 44.
Citraconsäure, aus Milchsäure LXX 246.
Citronenöl, Bildung aus Terpentinöl, nach Deville LXXI 351.
Codeïn, überchlorsaures LXXI 63.
Columbin, unters. von Bödeker LXIX 37.
Columbosäure, v. Bödeker LXIX 47.
Coniin, Zusammensetzung und Zersetzungsproducte desselben, von Blyth LXX 73.
— -Platinchlorid LXX 83.
— -Quecksilberchlorid LXX 84.
Crotonin, Nichtexistenz desselben, nach Weppen LXX 254.
Cumanilid, v. Cahours LXX 46.
Cuminsäure, Einwirkung von Phosphorchlorid darauf LXX 45.
— Einwirkung v. Salpeter-Schwefelsäure, unters. von Cahours LXIX 243.
Cumol, aus Steinkohlentheer LXIX 179.
Cumylchlorid, v. Cahours LXX 45.
Cyanblei, basisches, nach Erlenmayer LXXII 265.
Cyanursäure aus Xanthogenamid LXX 18.
Cymol aus Steinkohlentheer LXIX 179.

D.

Diamagnetismus, über denselben, LXXII 182.
Didym, über das Atomgewicht desselben, v. Marignac LXXI 306.
Dyslysin, von Strecker LXX 156.

E.

Elemiöl, unters. v. Deville LXXI 352.
Electrolyse organischer Verbindungen, von Kolbe LXIX 257.
Emulsin, Beobachtungen darüber, von Bull LXIX 145.
Epheusamen, unters. von Posselt LXIX 62.
Ernährungslehre, Beiträge dazu, v. Henneberg LXIX 336.
Erucasäure, untersucht von Darby LXIX 2.
Erythromannit, salpeters. LXX 225.
Essigsäure aus Fetten LXX 114.
— Electrolyse derselben, unters. von Kolbe LXIX 279.
— Trennung derselben v. Buttersäure und Baldriansäure, nach Liebig LXXI 355.
Excremente, menschliche, Aschenanalyse, von Porter LXXI 109.

F.

Farben zur Porcellanmalerei, von Wächter LXIX 99.
Ferridcyankalium - Natrium LXXII 266.
Fette, über die Oxydation der Destillationsproducte derselben, von Schneider LXX 107.
Fettsäure, Einwirkung von Salpetersäure auf dieselbe, v. Schlieper LXX 121.
Fibrin, Zersetzungsproducte durch Säuren, Alkalien und Fäulnifs, unters. von Bopp LXIX 16.
Fischgalle, unters. von Strecker LXX 169.
Flachs, Aschenanalyse desselben u. des Bodens, von Mayer und Brazier LXXI 314.
Flavin, von Chancel u. Laurent LXXII 281.
— salzsaures LXXII 281.
Flavindin, v. Laurent LXXII 284.

Flavindinsäure LXXII 285.
Flechten, über die näheren Bestandtheile derselben, nach Stenhouse LXX. 218.
Fleischasche, Zusammensetzung derselben, nach Keller LXX 91.
Fleischflüssigkeit, flüchtige Säuren darin, von Scherer LXIX 196.
Fluor, über das Aequivalent desselben, v. Louyet LXX 234.
— quantitative Bestimmung desselben, nach Rose LXXII 343.
Formylin, v. Rochleder LXXI 6.
Furfurol, über dasselbe, v. Cahours LXIX 82.
Furfurin, überchlors. LXXI 63 u. 67.

G.

Galle verschiedener Thiere, über dieselbe, v. Strecker LXX 149.
— der Gans, unters. v. Marsson LXXII 317.
Glycocoll aus Hyocholinsäure LXX 191.
— Oxydation desselben LXX 313.
Gold, californisches, v. Hofmann LXX 255.
Gomartöl, untersucht von Deville LXXI 354.
Guanin, aus den Excrementen der Kreuzspinne, v. Gorup-Besanez und F. Will LXIX 117.
Gyrophoräther LXX 221 und 224.
Gyrophorsäure, v. Stenhouse LXX 218 und 223.

H.

Harmalaroth, über dasselbe, von Fritzsche LXXII 320.
Hederinsäure, unters. v. Posselt LXIX 64.
Holzfaser, Product der Einwirkung der Salpetersäure darauf, nach Porter LXXI 115.
Horn, Untersuchung desselben, von Hinterberger LXXI 70.
Hundegalle, unters. von Strecker LXX 179.
Hydrindin LXXII 283.
Hydrindinsäure LXXII 284.
Hydroaloëtinsäure, von Mulder LXXII 288.
Hydroboracit, Zusammensetzung nach Ulex LXX 51.
Hydrochinon-Sulfhydrat, v. Wöhler LXIX 297.
Hydrochinon-essigsaures Bleioxyd LXIX 299.
Hydrocyannitroharmalidin LXXII 307.
Hyocholalsäure LXX 193.
Hyocholeïnsäure, v. Strecker LXX 185.
Hyocholinsäure, v. Strecker LXX 186.
Hyodyslysin LXX 190.

J.

Igasursäure, von Marsson LXXII 296.
Imperatoriaöl, über dasselbe, von Hirzel LXXII 313.
Indigo, einige Zersetzungsproducte desselben, nach Laurent LXXII 282.
Indin LXXII 282.
Jod, Verfahren zur Entdeckung desselben, nach Reynoso LXXII 328.
Jodäthyl, Zersetzungsproducte durch Zink, v. Frankland LXXI 171.
Jodwasserstoffsäure, Bereitung nach Mene LXXII 225.
Isotartridsäure LXX 356.
Isoweinsäure LXX 354.

K.

Kadmiumoxyd, selenigsaures LXX 276.
Kaffeegerbsäure, Einwirkung von Kali darauf, n. Liebich LXXI 57.
Kali, binitrosalicylsaures LXIX 234.
— dimetaphosphors. LXXII 235.
— selenigsaures LXX 274.
— -Ammoniak, dimetaphosphors. LXXII 240.
Kalium-Platincyan LXX 302.
Kalk, biätherphosphorsaurer LXIX 188.
— dimetaphosphors. LXXII 237.
— phosphorsaurer LXIX 206.
— -Ammoniak, dimetaphosphors. LXXII 241.
Kartoffeln, Aschenanalyse, v. Herapath LXXII 352.
Kartoffelkrankheit, über die Beziehung derselben zu den Aschenbestandtheilen, von Griepenkerl LXIX 354.

Kleber, Oxydationsproducte desselben mit Braunstein und Schwefelsäure, von Keller LXXII 23.
Knochen, Zusammensetzung derselben, nach Heintz LXXII 263.
— von Schädeln, von Schlofsberger LXX 14.
Kobalt, Bestimmung desselben, nach Wöhler LXX 256.
— Trennung von Mangan, nach Ebelmen LXXII 329.
Kobaltoxyd, Darstellung u. Louyet LXXII 257.
Kohle, Einwirkung der Hitze auf dieselbe, nach Depretz LXXII 138.
Kohlensäure, Siedepunct u. Regnault LXXII 132.
Kohlensäuregehalt der Atmosphäre in d. Alpen, nach Schlaginweit LXXII 216.
Kohlknospen, Aschenanalyse, von Schlienkamp LXX 319.
Krappsamenasche, analys. v. Schiel LXIX 143.
Kümmelöl, Einwirkung von Phosphorchlorid darauf LXX 44.
Kupfer, über das Aequivalent und einige Salze desselben, v. Persoz LXX 321.
Kupferamalgam, über dasselbe, von Pettenkofer LXX 344.
Kupferoxyd, amylunterschwefelsaures LXIX 227.
— chinasaures LXXII 92.
— dimetaphosphors. LXXII 233 u. 237.
— selenigsaures LXX 276.
— -Platincyan LXX 307.

L.

Lactid, v. Engelhardt LXX 245.
Lanthan, über das Atomgewicht desselben, v. Marignac LXXI 306.
Leucin, Darstellung desselben, nach Bopp LXIX 20.
— Oxydation desselben, n. Liebig LXX 313.
— Zusammensetzung desselben, n. Strecker LXXII 89.
Lichtbilder, farbige, nach Becquerel LXXII 176.
— auf Papier LXXII 178.
Lithion, Verbindungen desselben mit Phosphorsäure, nach Rammelsberg LXXII 250.
Luft, Zusammensetzung der durch Respiration veränderten, nach Lassaigne LXXII 220.

M.

Magnesia, Bestimmung derselb. durch Phosphorsäure, v. Weber LXX 278.
— dimetaphosphors. LXXII 238.
— salpetersaure, Verbindung derselben mit Alkohol, n. Chodnew LXXI 241.
— selenigsaure LXX 275.
Magnesium, Aequivalent desselben, v. Svanberg LXXII 216.
— -Platincyan LXX 306.
Magnetismus, über denselben LXXII 182.
Mangan, Trennung von Kobalt oder Nickel, nach Ebelmen LXXII 329.
Manganoxydul, dimetaphosphorsaures LXXII 238.
— phosphorsaures LXIX 206.
— selenigsaures LXX 275.
Melen LXXI 157.
Melissin, von Brodie LXXI 147.
Melissinsäure LXXI 149.
Menispermeen, chemische Unters. der Familie, v. Bödeker LXIX 37.
Mesitilen, behandelt mit Salpeter-Schwefelsäure, von Cahours LXIX 244.
Mesitilol, über dasselbe, von Hofmann LXXI 121.
— -Schwefelsäure LXXI 134.
Metacetonsäure, aus Fetten LXX 114.
Metacetylharnstoff, v. Wurtz LXXI 327.
Metaphosphorsäuren, Verhalten derselben, nach Rose LXXII 228.
— über die verschiedenen, von Fleitmann LXXII 231.
Metaweinsäure LXX 350.
Methyl, aus Essigsäure durch Electrolyse LXIX 280.
— Darstellung aus Jodäthyl LXXI 171.
Methylamin, v. Wurtz LXXI 330 und 335.
— salzsaures LXXI 333.
— -Platinchlorid LXXI 333.
Methyloxyd, cyansaures, v. Wurtz LXXI 327.
— cyanursaures LXXI 326.

Methyloxyd, salicylsaures, behandelt mit Salpeter-Schwefelsäure LXIX 230.
Milch, über die Zusammensetzung derselben in verschiedenen Abschnitten des Melkens, v. Reiset LXXI 231.
— optische Prüfung derselben, nach Poggiale LXXII 161.
Milchsäure, Verwandl. durch Chlor, unters. v. Städeler LXIX 333.
— über die Destillationsproducte derselben, v. Engelhardt LXX 241.
Mineralquelle, schwefelwasserstoffhaltige bei Hannover, v. Bromeis LXIX 115.
Mineralwasser, v. Cheltenham, unters. von Abel und Rowney LXIX 246.
Morinda citrifolia, Farbstoff daraus, nach Anderson LXXI 216.
Morindin, v. Anderson LXXI 217.
Morindon, v. Anderson LXXI 223.
Morphin, überchlorsaures LXXI 63.
Mumien, über das Gewebe an denselben, v. Thomson LXIX 128.
Muskel, Bestimmung des Fettgehalts eines solchen LXX 342.
Muskeln, über die electromotorische Kraft derselben, von Du Bois Reymond LXX 366 u. LXXI 239.
Myricin, über dasselbe, v. Brodie LXXI 144.

N.

Naphtalin, neue Verbindungen desselben, n. Laurent LXXII 297.
— -Schwefelsäure LXXII 297.
Natron, dimetaphosphors. LXXII 234.
— -Ammoniak, dimetaphosphors. LXXII 239.
— -Kali, dimetaphosphors. LXXII 239.
— selenigsaures LXX 275.
Nickel, Trennung von Mangan, nach Ebelmen LXXII 329.
Nickeloxydul, selenigs. LXX 276.
Nicotin, Verbindungen desselben mit Platin, n. Raewsky LXX 232.
Nitrindin LXXII 283.
Nitrobenzoësäure, Einwirkung von Phosphorchlorid darauf LXX 42.
— Verbindungen derselben, nach Chancel LXXII 275.
Nitrochlormicoïnsäure LXX 261.
Nitrochlornicène LXX 263.
Nitrocuminsäure, v. Cahours LXIX 243.
Nitroharmalidin, über dasselbe, von Fritzsche LXXII 306.
Nitromesidin, über dasselbe, von Maule LXXI 137.
— chlorwasserstoffs. LXXI 141.
— phosphorsaures LXXI 142.
— salpetersaures LXXI 142.
— schwefelsaures LXXI 142.
— -Platinchlorid LXXI 141.
Nitroparanicène LXX 267.
Nitropeucedanin, v. Bothe LXXII 310.
— -Amid LXXII 312.

O.

Oelsäure, aus Senfsamen LXIX 6.
Oenanthylsäure, aus Fetten LXX 112.
Olivenbaum, Aschenanalyse, von Müller LXXII 349.
Oxydation, über die, organischer Verbindungen, v. Liebig LXX 311.
Oxypeucedanin, von Bothe LXXII 309.
Ozon, über dasselbe, von Schönbein LXXII 222.

P.

Palmitinsäure, aus Wachs LXXI 151 und 155.
Pankreatischer Saft, Wirkung desselben, nach Bernard LXXII 323.
Paranicène LXX 266.
Paranicin LXX 268.
— salzsaures LXX 269.
— -Platinchlorid LXX 269.
Pastinak, Aschenanalyse, v. Herapath LXXII 351.
Pectin, sogenanntes, künstl. LXXI 115.
Pelluteïn, entdeckt von Bödeker LXIX 59.
Pelosin, untersucht von Bödeker LXIX 53.
— chlorwasserstoffs. LXIX 55.
— chromsaures LXIX 58.
— -Platinchlorid LXIX 57.
Petinin, untersucht von Anderson LXX 35.
Peucedanin, v. Bothe LXXII 308.

Phoron, von Gerhardt und Lies-Bodart LXXII 293.
Phosphorchlorid, Einwirkung desselben auf organicshe Substanzen, von Cahours LXX 39.
Phosphorchlorid, schwefligsaures, v. Kremers LXX 297.
Phosphoroxybromid, n. Gladstone LXXII 253.
Phosphorsäure, gewöhnliche, unlösliche, alkalihaltige Salze derselben, nach Rose LXXII 249.
— quantitative Bestimmung und Trennung derselben v. d. Basen, nach Rose LXXII 331.
— über die Bestimmung derselben durch Magnesia, von Weber LXX 278.
— über verschiedene Modificationen derselben, v. Rose LXXII 228, von Fleitmann LXXII 231.
— Verbindungen derselb. mit Aethyloxyd, untersucht von Vögeli LXIX 180.
Phosgengas, Darstellung nach Hofmann LXX 139.
Photographie, über dieselbe LXXII 172.
Picolin, aus Thieröl, v. Anderson LXX 38.
— aus Piperin, von Wertheim LXX 63.
Pikranissäure, entdeckt v. Cahours LXIX 240.
Piperin, über dasselbe, v. Wertheim LXX 58.
— -Platinchlorid LXX 60.
Platin, Anwendung desselben in der Porcellanmalerei, nach Salvétat LXXII 263.
Platincyanverbindungen, einfache, v. Quadrat LXX 300.
Porcellanglasur, aventurinähnliche, von Wächter LXX 57.
Proteïnstoffe, Reagens auf dieselben, von Millon LXXII 349.

Q.

Quellenproducte, isländische, unters. von Bickell LXX 290.
Quecksilber, Aequivalent desselben, nach Svanberg LXXII 215.
Quecksilberoxyd, Verbindungen desselben mit Quecksilberchlorid, nach Roucher LXXII 256.
Quecksilberoxydul, Verbindungen desselben mit Salpetersäure, unters. von Marignac LXXII 55, von Gerhardt LXXII 74.
— phosphorsaures u. salpetersaures LXXII 80.

R.

Radicale, organische, über ihre Isolirung, von Frankland LXXI 171.
Rüben, gelbe, Aschenanalyse von Herapath LXXII 350.
— weifse, Aschenanalyse von Stammer LXX 294.
Runkelrüben, Aschenanalyse von Herapath LXXII 350.

S.

Salicyläther, Einwirkung von Baryt darauf, unters. v. Baly LXX 269.
Salithol, v. Baly LXX 270.
Salmiak, Anwendung desselben in der analytischen Chemie, nach Rose LXXII 324.
Sandelholz, Unters. von Meyer LXXII 320.
Santalsäure, v. Meier LXXII 320.
Santonin, Darstellung nach Calloud LXXII 316.
Schaafgalle, unters. von Strecker LXX 179.
Schädel von Kindern, unters. von Schlofsberger LXX 14.
Schiefsbaumwolle, über die Löslichkeit derselben in Aether, v. Vohl LXX 360.
Schmelzfarben, rothe, für Porcellanmalerei, n. Salvétat LXXII 114.
Schwefelcyanbenzoyl u. dessen Zersetzungsproducte, untersucht von Quadrat LXXI 13.
Schwefelsäure und Zucker, Reaction mit organischen Stoffen, nach Schultze LXXI 266.
— spec. Gewicht der wasserhaltigen, nach Bineau LXXII 226.
Schwefligsaure Salze, über einige, von Danson LXXII 228.
Schweinegalle, unters. v. Strecker LXX 179.
Selenige Säure, Salze derselben, untersucht von Muspratt LXX 274.
Selenofurfol, v. Cahours LXIX 87.

Senfsamen, Oel derselben, v. Darby LXIX 1.
Shea-Butter, Zusammensetzung nach Thomson u. Wood LXXII 270.
Silberoxyd, bassinsaures LXXII 270.
— chlorniceïnsaures LXX 259.
— cyanursaures LXXII 21.
— erucasaures LXIX 4.
— metaphosphorsaures LXXII 236.
— phosphorsaures LXXII 253.
Siliciumchlorür, Producte daraus, unters. v. Pierre LXIX 74.
Spargeln, Aschenanalyse v. Schienkamp LXX 319.
Sphäroidaler Zustand, über denselben, v. Boutigny LXXI 295.
Stärkmehl, Bestimmung desselben, nach Schwarz LXX 54, nach Fehling LXXII 106.
Stearin, über die Zusammensetzung desselben, von Arzbächer LXX 239.
Steinkohlentheer, unters. v. Mansfield LXIX 162.
Stickstoff, Bereitung desselben, nach Correnwinder LXXII 225.
Stickstoffbleioxyd, über dasselbe, v. Stammer LXX 296.
Stickstoffgehalt verschiedener Futterkräuter, nach Henneberg LXIX 339.
Stickstoffoxydul, Siedepunct nach Regnault LXXII 132.
Strontian, Löthrohrreactionen nach Muspratt LXXII 118.
Strychnin, Untersuchung desselben, v. Abel u. Nicholson LXXI 79.
— bromwasserstoffs. LXXI 86.
— chlorwasserstoffs. LXXI 84.
— — Quecksilberchlorid LXXI 99.
— — Quecksilbercyanid LXXI 101.
— chromsaures LXXI 91.
— gechlortes LXIX 14.
— jodwasserstoffsaures LXXI 86.
— -Goldchlorid LXXI 96.
— -Quecksilberchlorid LXXI 98.
— -Quecksilbercyanid LXXI 100.
— -Platinchlorid LXXI 94.
— -Palladiumchlorür LXXI 97.
— oxalsaures LXXI 92.
— salpetersaures LXXI 90.
— schwefelcyanwasserstoffsaures LXXI 89.
— schwefelsaures LXXI 89.
— — Quecksilberchlorid LXXI 99.
— weinsaures LXXI 93.
Strychnin, überchlors. LXXI 62.
— überjodsaures LXXI 64.
Styracin, über dasselbe, von Toel LXX 1.
— — — v. Strecker LXX 10.
— — — v. Marchand LXXI 357.
Styron, von Toel LXX 4.
Succinaminsäure, von Laurent u. Gerhardt LXXII 292.
Succinimid, Silberverbindungen desselben LXXII 291.
Sulfanilsäure, von Hofmann LXX 134.
Sulfobenzol, v. Cahours LXX 41.
Sulfocarbanilid, v. Hofmann LXX 143 und 145.
Sulfohydrochinon, unters. v. Wöhler LXIX 295.

T.

Talgsäure, aus Senfsamen LXIX 7.
— Zusammensetzung nach Laurent und Gerhardt LXXII 272.
Tamarinden, üb. d. flüchtigen Säuren derselben, von Gorup-Besanez LXIX 369.
Terpentinöl, Verbindungen desselben mit Wasser, nach Deville LXXI 348.
Thierstoffe, Producte der trocknen Destillation, unters. v. Anderson LXX 32.
Thiofurfol, v. Cahours LXIX 86.
Thionaphtalin-Schwefelsäure LXXII 297.
Thonerde, kohlensaure, v. Muspratt LXXII 120.
Titan, Aequivalent desselben, nach Demoly LXXII 213.
— Verbindungen nach Demoly LXXII 259.
Toluol, aus Steinkohlentheer LXIX 179.
Traubensaft, optische Analyse desselben, nach Bouchardat LXXII 159.
Traubensäure, optische Beziehungen derselben, nach Pasteur LXXII 164.
Trichlorchinon, v. Städeler LXIX 318.
Trichlorhydrochinon LXIX 321.
Trinitranisol, v. Cahours LXIX 238.
Tyrosin, Darstellung nach Bopp LXIX 20.

Tyrosin, über dasselbe, von Hinterberger LXXI 73.

U.

Ueberchlorsäure, Verbindungen mit organischen Basen, unters. von Bödeker d. j. LXXI 59.
Ueberjodsäure, Verbindungen mit organischen Basen, nach Bödeker d. j. LXXI 59.

V.

Valeral, von Keller LXXII 34.
Valeramin, von Wurtz LXXI 340.
Valeriana officinalis, über die nicht flüchtigen Säuren der Wurzel, von Czyrniansky LXXI 21.
Valeriansäure, Electrolyse derselben, unters. v. Kolbe LXIX 259.
— aus Fetten LXX 113 und 114.
— Trennung von Essigsäure, nach Liebig LXXI 355.
Valyl, entdeckt v. Kolbe LXIX 261.
Venenstein, unters. von Schlofsberger LXIX 255.
Vogelbeeren, Branntwein daraus, nach Liebig LXXI 120.

W.

Wachs, über die chemische Natur desselben, v. Brodie LXXI 144.
Wärme, latente, Beziehungen derselben, nach Person LXXII 122.
— Entwickelung bei chemischen Processen, nach Favre u. Silbermann LXXII 202.
— spec. des Kaliums, Bleis, Quecksilbers und Broms, nach Regnault LXXII 127.
— strahlende LXXII 136.
Wasser, Zusammensetzung eines Londoner, v. Mitchell LXXI 359.
— der Themse, Zusammensetzung nach Ashley LXXI 360.
— Zusammensetzung des aus dem todten Meer, nach Marchand LXXII 220; des aus dem mittelländischen nach Usiglio LXXII 221.
Wasserstoff, Durchgang desselben durch starre Körper, n. Louyet LXXII 121.
Wein, Beobachtungen über das Gefrieren desselben, von Boussingault LXX 308.
— Untersuchung einiger Sorten der Bergstrafse, von Kersting LXX 250.
Weinsäure, über die Veränderungen derselben in der Wärme, von Laurent u. Gerhardt LXX 348, optische Verhältnisse LXXII 164.
Weifskraut, Aschenanalyse, von Stammer LXX 294.

X.

Xanthogenamid, v. Debus LXXII 8.
— -Platinchlorid LXXII 15.
Xanthogensaure Salze, Einwirkung des Ammoniaks auf das durch Jod hervorgebrachte Oxydationsproduct LXXII 1.

Z.

Zimmtsäure, Einwirkung von Phosphorchlorid darauf LXX 43.
Zinkäthyl, von Frankland LXXI 213.
Zinkoxyd, selenigsaures LXX 276.
Zinn, Aequivalent desselben, nach Mulder LXXII 212.
Zinnoxyd, krystallisirtes, nach Daubrée LXXII 262.
Zucker, vortheilhafte Gewinnung desselben aus Zuckerrohr und Runkelrüben LXXII 101.
— quantitative Bestimmung desselben, nach Fehling LXXII 106.
— Bestimmung desselben mittelst des Polarisationsapparats, nach Clerget LXXII 145.
— in der Leber, nach Bernard und Barreswil LXXII 318.
— im Eiweifs, nach Aldrigde LXXII 319.

Autorenregister.

A.

Abel und Nicholson, Unters. über Strychnin LXXI 79.
— und Rowney, Untersuchung der Mineralwasser v. Cheltenham LXIX 246.
Aldrigde, Zucker im Eiweifs LXXII 319.
Anderson, über den Farbstoff der Morinda citrifolia LXXI 216.
— über die Producte der trocknen Destillation v. Thierstoffen LXX 32.
Andrews, über Wärmeentwickelung bei chemischen Processen LXXII 210.
Arzbächer, über die Zusammensetzung des Stearins LXX 239.
Ashley, Zusammens. des Themsewassers LXXI 360.

B.

Baly, über die Einwirkung von Baryt auf Salicyläther LXX 269.
Barreswil und Bernard, Zucker in der Leber LXXII 318.
Baumert, über ein Oxydationsproduct aus Brucin LXX 337.
Becquerel, optische Analyse des Bluts LXXII 162.
— über farb. Lichtbilder LXXII 176.
— über die Wirkung des Electromagneten auf einige Körper LXXII 197.
Bernard und Barreswil s. Barreswil.
— über die Wirkung des pankreatischen Saftes bei der Verdauung LXXII 323.
Bickell, Zusammensetzung einiger Quellenproducte von Island LXX 290.
Bineau, spec. Gewicht der wasserhaltigen Schwefelsäure LXXII 226.
Bineau, über die Verbindungen des Camphors mit schwefliger Säure LXX 276.
Biot, über Polarisationserscheinungen organischer Stoffe LXXII 169.
Blanquart-Evrard, über Lichtbilder auf Papier LXXII 178.
Blyth, über die Zusammensetzung und Zersetzungsprod. des Coniins LXX 73.
Bödeker, chemisch-physiologische Untersuchung einiger Stoffe aus der Familie d. Menispermeen LXIX 37.
— über krystallisirte Phosphate v. Kalk u. Manganoxydul LXIX 206.
Bödeker d. j., über die Salze der Ueberchlor- und Ueberjodsäure mit organischen Basen LXXI 59.
Bopp, Einiges über Albumin, Casein und Fibrin LXIX 16.
Bothe, über Peucedanin LXXII 308.
Bouchardat, über Polarisationserscheinungen organischer Stoffe LXXII 168.
— optische Analyse des Traubensafts u. diabetischen Harns LXXII 159.
Boussingault, Beobachtungen über das Gefrieren des Weins LXX 308.
Boutigny, über den sphäroidalen Zustand der Körper LXXI 295.
Brazier und Mayer s. Mayer.
Brodie, über die chemische Natur des Wachses LXXI 144.
Bromeis, über eine schwefelwasserstoffhaltige Soolquelle bei Hannover LXIX 115.
— Th., über die basischen Verbindungen des Bleioxyds mit Salpetersäure LXXII 38.
Brooke, Lichtbilder auf Papier LXXII 181.
Buff, über die electromotorische Kraft der Muskeln LXX 366 und LXXI 239.

Bull, Beobachtungen über Emulsin LXIX 145.

C.

Cahours, über Furfurol LXIX 82.
— über die Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf organische Substanzen LXIX 230.
— über die Einwirkung von Phosphorchlorid auf organische Substanzen LXX 39.
— über Chlorpikrin LXXII 296.
Calloud, über Santonin LXXII 316.
Carl, Darstellung des Chloroforms LXXII 97.
Chancel, trockne Destillation des benzoës. Kalks LXXII 281.
— über Nitroverbindungen der Benzoëreihe und ihre Abkömmlinge LXXII 274.
Chodnew, Beiträge zur Kenntnifs der Alkoholate und der salpeters. Magnesia LXXI 241.
Claudet, über Photographie LXXII 173.
Clerget, über Saccharimetrie LXXII 145.
Correnwinder, Bereitung von Stickstoff LXXII 225.
Czyrnniansky, über d. nicht flüchtigen Säuren der Baldrianwurzel LXXI 21.

D.

Danson, über schwefligsaure Salze LXXII 228.
Darby, Unters. der ausgepreßten Oele des schwarzen und weifsen Senfsamens LXIX 1.
Dauber, über die Krystallform einiger organischen Körper LXXI 65.
Daubrée, Darstellung krystallisirter Mineralien LXXII 262.
Debus, Einwirkung des Ammoniaks auf das durch Jod hervorgebrachte Oxydationsproduct der xanthogensauren Salze LXXII 1.
Demoly, über das Aequivalent des Titans LXXII 213.
— über Verbindungen des Titans LXXII 259.
Depretz, über Schmelzen u. Verflüchtigen einiger Körper LXXII 133.
Desains, s. Provostaye.
Dessaignes, über die Umwandlung der Aepfelsäure in Bernsteinsäure LXX 102.
Deville, über Terpentinöl LXXI 348.
Dümas, Bericht über die Entdeckungen des Hrn. Wurtz LXXI 342.

E.

Ebelmen, Trennung einiger Metalle mittelst Schwefelwasserstoff auf trocknem Weg LXXII 329.
Einbrodt, Beiträge zur Atomentheorie LXX 281.
Engelhardt, über die Destillationsproducte der Milchsäure LXX 241.
Erlenmayer, über basisches Cyanblei LXXII 265.

F.

Faraday, magnetisches Verhalten des Wismuths, Antimons etc. LXXII 185.
Favre und Silbermann, über chemische Wirkungen des Lichts LXXII 173.
— — — über Wärmeentwickelung bei chemischen Processen LXXII 202.
Fehling, quantitative Bestimmung von Zucker und Stärkmehl mittelst Kupfervitriol LXXII 106.
Fizeau und Foucault, über Interferenz der Wärme LXXII 137.
Fleitmann, über die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure LXXII 231.
Frankland, über die Isolirung der organischen Radicale LXXI 171.
— über eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle, Phosphor etc. enthalten LXXI 213.
Fresenius, Ammoniakgehalt der Atmosphäre LXXII 218.
Fritzsche, über Nitroharmalidin LXXII 306.
— über Harmalaroth LXXII 319.

G.

Gerhardt, Beiträge zur Kenntnifs der Quecksilbersalze LXXII 74.

Gerhardt und Laurent, siehe Laurent und Gerhardt.
— und Lies-Bodart, trockne Destillation des camphors. Kalks LXXII 293.
Gladstone, über Phosphoroxybromid LXXII 253.
Godefrin, Darstellung des Chloroforms LXXII 96.
Gorup-Besanez, Ameisensäure in den Brennnesseln LXXII 267.
— — Buttersäure in den Früchten des Seifenbaums und über die flüchtigen Säuren der Tamarinden LXIX 369.
— — und Friedrich Will, über Guanin aus den Excrementen der Kreuzspinne LXIX 117.
Griepenkerl, über Kartoffelkrankheit und ihre Beziehung zu den Aschenbestandtheilen LXIX 354.
— Aschenanalysen von Schnittsalat, Kartoffeln und Runkelrüben LXIX 360.
Gückelberger, über Caprylon LXIX 201.

H.

Hardwick, Unters. des Bassiaöls LXXII 268.
Heijningen, van, über Chinoïdin LXXII 303.
Heintz, Zusammens. der unorganischen Bestandtheile der Knochen LXXII 263.
Henneberg, Beiträge zur Ernährungslehre LXIX 336.
Herapath, Verbindungen der Borsäure mit Bleioxyd LXXII 254.
— Aschenanalysen LXXII 350.
Hinterberger, Untersuchung des Ochsenhorns LXXI 70.
Hirzel, über Imperatoriaöl LXXII 313.
Hlasiwetz, Untersuchung des Asafötidaöles LXXI 23.
Hofmann, Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen LXX 129.
— über californisches Gold LXX 255.
— Zusammensetzung u. Zersetzungsproducte des Mesitilols LXXI 121.
Hurault, siehe Larocque.

K.

Keller, über die anorganischen Bestandtheile des Fleisches LXX 91.
— über die Oxydationsproducte des Klebers mit Schwefelsäure und Braunstein LXXII 24.
Kersting, Untersuchung einiger Weinsorten der Bergstrafse LXX 250.
Kefsler, Darstellung des Chloroforms LXXII 98.
Knoblauch, Polarisation d. Wärme LXXII 142.
Knop, jun., über chromsaures Kupferoxyd-Kali LXX 52.
Kolbe, Unters. über d. Electrolyse organischer Verbindungen LXIX 257.
Kremers, über schwefligs. Phosphorchlorid LXX 297.
— über die Formel des chinasauren Kupferoxyds LXXII 92.

L.

Larocque und Hurault, Darstellung des Chloroforms LXXII 96.
Lassaigne, Zusammensetzung der durch Respiration veränderten Luft LXXII 220.
— über eine Anwendung v. phosphorsaurem Silberoxyd LXXII 253.
Laurent, über Chlor- und Brom enthaltende Alkaloïde LXIX 8.
— über Ferridcyankalium-Natrium LXXII 266.
— über einige Zersetzungsproducte des Indigo's LXXII 282.
— neue Verbindungen d. Naphtalins LXXII 297.
— über Bibromcinchonin LXXII 305.
— u. Chancel, über Flavin LXXII 281.
— u. Gerhardt, über die Veränderungen der Weinsäure in der Wärme LXX 348.
— — über die Zusammensetzung der Talgsäure LXXII 272.
— — Silberverbindungen des Succinimids LXXII 291.
Liebich, Einwirkung von Kali auf Kaffeegerbsäure LXXI 57.
Liebig, G., Bestimmung des Fettgehalts eines Muskels LXX 343.
Liebig, J., über die Darstellung

der Bernsteinsäure aus Aepfelsäure LXX 104 und 363.
Liebig, J., über die Oxydation organischer Verbindungen LXX 311.
— Branntwein aus dem Vogelbeersaft LXXI 120.
— Trennung einiger Säuren der Reihe $C_n H_n O_4$ LXXI 355.
Lies-Bodart u. Gerhardt, siehe Gerhardt u. Lies-Bodart.
List, über Asclepion LXIX 125.
Louyet, über das Aequivalent des Fluors LXX 234.
— über den Durchgang des Wasserstoffs durch starre Körper LXXII 121.
— Darstellung von reinem Kobaltoxyd LXXII 257.

M.

Mansfield, Untersuchung des Steinkohlentheers LXIX 162.
Marchand, über die Zusammensetzung des Styracins LXXI 357.
— Zusammensetzung der Wassers vom todten Meer LXXII 221.
Marignac, über das Atomgewicht des Lanthans und Didyms LXXI 306.
— über salpetersaures Quecksilberoxydul LXXII 55.
Marsson, über Igasursäure LXXII 296.
— über Gänsegalle LXXII 317.
Martin, über Photographie LXXII 180.
Maule, über Nitromesidin LXXI 137.
Mayer und Brazier, Analyse der Flachsasche und des Bodens LXXI 314.
Medlock, Unters. der Amylreihe LXIX 214 und LXXI 104.
Meier, über Sandelholz LXXII 320.
Melsens, vortheilhafte Bereitung von Zucker aus Zuckerrohr und Runkelrüben LXXII 101.
Meurer, Darstellung des Chloroforms LXXII 95.
Mialhe und Soubeiran, über Chloroform LXXI 225.
Millon, Reagens auf Proteïnstoffe LXXII 349.
Mitchel, Zusammensetzung eines Londoner Trinkwassers LXXI 359.
Müller, Aschenanalyse des Olivenbaums LXXII 349.
Mulder, über das Aequivalent des Zinns LXXII 212.
— über Zersetzungsproducte der Aloë LXXII 285.
Muspratt, über die Salze der selenigen Säure LXX 274.
— über kohlens. Thonerde LXXII 120.
— Löthrohrreactionen von Baryt und Strontian LXXII 118.

P.

Pasteur, über die optischen Verhältnisse der Weinsäure und Traubensäure LXXII 164.
Person, über latente Schmelzwärme LXXII 122.
Persoz, über das Aequivalent und einige Salze des Kupfers LXX 321.
Pettenkofer, über Kupferamalgam LXX 344.
Pierloz-Feldmann, Darstell. des Chloroforms LXXII 97.
Pierre, über einige Verbindungen des Siliciums LXIX 73.
Plücker, üb. Diamagnetismus LXXII 190.
Poggendorff, siehe Weber und Poggendorff.
Poggiale, über optische Prüfung der Milch LXXII 161.
Porter, Untersuchung der Asche menschlicher Excremente LXXI 109.
— über ein Product der Einwirkung der Salpetersäure auf Holzfaser LXXI 115.
Posselt, über die Bestandtheile der Epheusamen LXIX 62.
— über eine neue Sorte von Balsamum Copaïvae LXIX 67.
Provostaye und Desains, über strahlende Wärme LXXII 136.

Q.

Quadrat, über die einfachen Platincyanverbindungen LXX 300.
— über Schwefelcyanbenzoyl und dessen Zersetzungsprod. LXXI 13.

R.

Raewsky, über die Verbindungen des Platins mit Nicotin LXX 232.

Ragsky, Auffindung von Chloroform im Blut LXXII 347.
Rammelsberg, Verbindungen des Lithions mit Phosphorsäure LXXII 250.
Regnault, spec. Wärme des Kaliums, Bleis, Quecksilb. u. Broms LXXII 127.
— über den Siedepunct des Broms und Stickstoffoxyduls LXXII 132.
Reiset, über die Vortheile einer fractionirten Melkung und Zusammensetzung der Milch LXXI 231.
Reynoso, Verfahren zur Entdekkung v. Brom u. Jod LXXII 328..
Rochleder, über Caffeïn LXIX 120 und LXXI 1.
Rose, H., quantitative Bestimmung der Phosphorsäure LXXII 331, des Arseniks LXXII 336, Antimons LXXII 340, Fluors LXXII 343.
— über die Metaphosphorsäuren LXXII 228.
— über phosphorsaure Alkalisalze LXXII 249.
— über Doppelsalze der Arsenikäsäure LXXII 259.
— über die Anwendung des Salmiaks in der analytischen Chemie LXXII 324.
Roucher, über die Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Quecksilberchlorid LXXII 256.
Rowney und Abel, siehe Abel und Rowney.

S.

Saint-Evre, über chlorhaltige Zersetzungsproducte der Benzoësäure LXX 257.
Salvétat, Untersuchung der rothen Schmelzfarben für Porcellan LXXII 114.
— Anwendung des Platins in der Porcellanmalerei LXXII 263.
— Baldriansäure aus Saflor LXXII 267.
Scherer, flüchtige fette Säuren in der Fleischflüssigkeit LXIX 196.
Schiel, Analyse der Krappsamenasche LXIX 143.
Schlaginweit, Kohlensäuregehalt der Atmosphäre in den Alpen LXXII 216.
Schlienkamp, Aschenanalyse der Kohlknospen u. Spargeln LXX 319.
Schlieper, Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäure LXX 121.
Schlofsberger, Untersuch. eines Venensteins LXIX 255.
— über den erweichten Kinderschädel LXX 14.
Schneider, über die Oxydation der flüchtigen Destillationsproducte der Fette LXX 107.
Schönbein, über Ozon LXXII 222.
Schultze, über die Einwirkung v. Zucker und Schwefelsäure auf organische Stoffe LXXI 266.
— über die Zusammensetzung der Arterienhäute LXXI 277.
Schwarz, über die Bestimmung des Stärkmehls auf nassem Weg LXX 54.
Schwarz, über die Bestimmung der Chroms LXIX 209.
Siemerling, Darstellung d. Chloroforms LXXII 99.
Silbermann, siehe Favre.
Soubeiran und Mialhe, über Chloroform LXXI 225.
— Vorschrift zur Darstellung des Chloroforms LXXII 94.
Städeler, über die chlorhaltigen Zersetzungsproducte der Chinasäure LXIX 300.
— über die Verwandlungsproducte der Milchsäure durch Chlor LXIX 333.
— über die Analyse chlorhaltiger organischer Verbindungen LXIX 334.
Stammer, Aschenanalyse v. Weifskraut und weifsen Rüben LXX 294.
— über Stickstoffbleioxyd LXX 296.
Stenhouse, über die näheren Bestandtheile einiger Flechten LXX 218.
— Einwirkung von Chlor auf Anisäure LXX 253.
— über die stickstoffhaltigen Bestandtheile von Vegetabilien, als Quellen von Alkaloïden LXX 198 und LXXII 86.
Strecker, über die Constitution des Styracins LXX 10.
— Beobachtungen über d. Galle verschiedener Thiere LX 149.
— Zusammensetzung d. Leucins LXXII 89.
Svanberg, über das Aeq. d. Quecksilbers u. Magnesiums LXXII 215.

T.

Thomson, James, über das Gewebe an den ägyptischen Mumien LXIX 128.
— R. D. und Wood, über die Zusammensetzung der Sheabutter und des chinesischen vegetabilischen Talgs LXXII 273.
Toel, über Styracin LXX 1.

U.

Ulex, über Atakamit LXIX 361.
— über eine borsaure Verbindung LXX 49.
Ullgreen, über Trennung des Antimons von Arsenik LXIX 363.
Usiglio, Zusammens. des Wassers des mittelländischen Meeres LXXII 221.

V.

Verdeil, Unters. der Blutasche verschiedener Thiere LXIX 89.
Vögeli, über zwei neue Verbindungen von Phosphorsäure mit Aether LXIX 180.
Vohl, über die Löslichkeit der Schiefsbaumwolle in Aether LXX 360.

W.

Wackenroder, über die Zusammensetzung des Boraxweinsteins LXXII 295.
— über Cerinin LXXII 315.
Wächter, über die Bereitung von Schmelzfarben LXIX 99.
Wächter, über aventurinähnliche Porcellanglasur LXX 57.
Weber, über die Bestimmung der Magnesia durch Phosphorsäure u. die der Phosphors. durch Magnesia LXX 278.
— u. Poggendorff, über Magnetismus und Diamagnetismus LXXII 182.
Weppen, über die Nichtexistenz des Crotonins LXX 254.
Wertheim, über Piperin LXX 58.
Wiedemann, über electrische Verhältnisse der Krystalle LXXII 193.
Will, Friedrich und Gorup-Besanez, über Guanin aus den Excrementen d. Kreuzspinne LXIX 117.
Wöhler, Unters. der Chinonreihe LXIX 294.
— Bemerkungen zu dem gerichtlichen Verfahren bei Arsenikvergiftungen LXIX 364.
— Allantoïn im Kälberharn LXX 229.
— über Bestimmung des Kobalts LXX 256.
Wood, siehe Thomson, R. D.
Wurtz, über die Verbindungen von Cyansäure und Cyanursäure mit Aethyl-, Methyl- und Amyloxyd und die daraus entstehenden Producte LXXI 326.

Z.

Zwenger, Einwirkung der Phosphorsäure auf Cholesterin LXIX 347.

Druck der Lichtenberger'schen Buchdruckerei (W. Keller) in Giessen.

FOURTEEN DAY USE
RETURN TO DESK FROM WHICH BORROWED

LOAN DEPT.

This book is due on the last date stamped below, or on the date to which renewed.
Renewed books are subject to immediate recall.

Accept
INTER-LIBRARY
LOAN
Nov 21'56H

LD 21–100m-2,'55
(B139s22)476

General Library
University of California
Berkeley